JAN 22 1947

NEUE FOLGE · BAND 159 · HEFT 11—12 (SCHLUSS-HEFT)

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie

herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 22. Januar 1942

INHALT

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und W. Schneider-Windmüller: Reaktionsträge Carbonylgruppen 273

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

A. Eitel: Die elektrometrische Titration der Carbonylgruppe. Mit 5 Abbildungen 292

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Riga.

Br. Jirgensons: Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten der Proteine durch Fällungstitration. Mit 4 Abbildungen . . . 303

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer, W. Offermann und H. Werner: Innere Komplexsalze aus α-Aminosäureestern 313

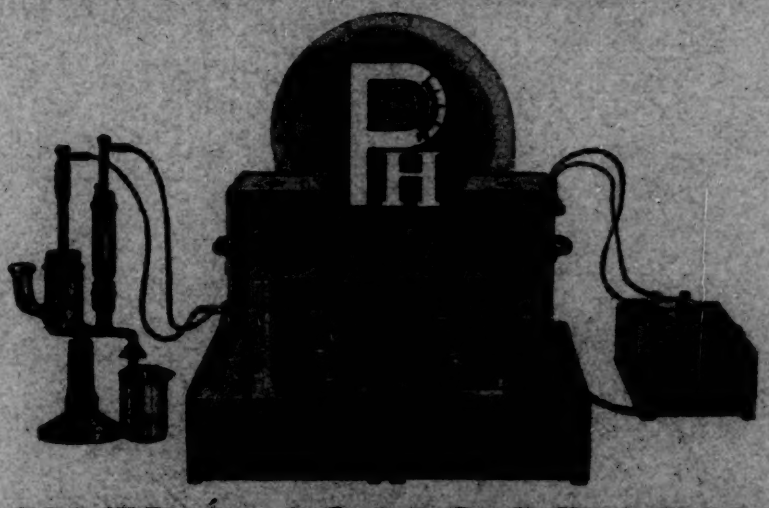
Berichtigung 333

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

E. Husemann und O. H. Weber: Der Carboxylgehalt von Faser- und Holzcellulosen 334

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

Ludwig Anschütz und Alfred Mayer: Zum Isomerieproblem der Disalicylide. 2. Mitteilung: Nachprüfung der Angaben über Zusammensetzung und Molekulargewicht des β-Disalicylides . . 343



ULTRA-JONOGRAPH

für pH-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen. — Listen, auch über alle anderen zur pH-Messung und -Kontrolle dienenden Apparate, senden:

F. & M. LAUTENSCHLÄGER, MÜNCHEN 15

Lindwurmstraße 29/31

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 159, Heft 11—12 22. Januar 1942

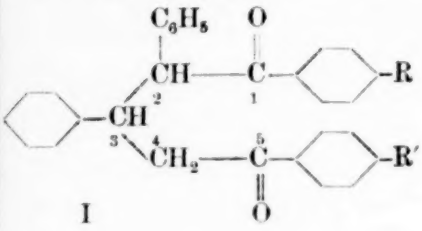
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Reaktionsträge Carbonylgruppen

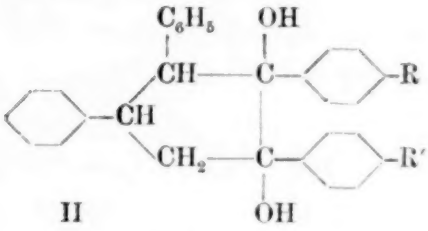
Von **W. Dilthey und W. Schneider-Windmüller**

(Eingegangen am 11. Juli 1941)

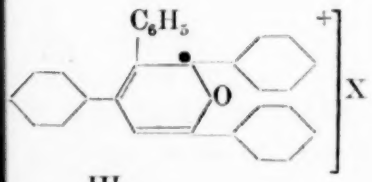
1,2,3,5-Tetraphenylpentandion (1,5) (I, R und R′ = H) kann bekanntlich durch Reduktion in das cyclische Pinakon II übergeführt werden. Ferner ist es leicht möglich, I in ein Tetraphenylpyreniumsalz III zu verwandeln [1].



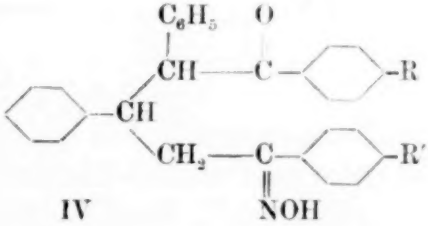
I



II



III



IV

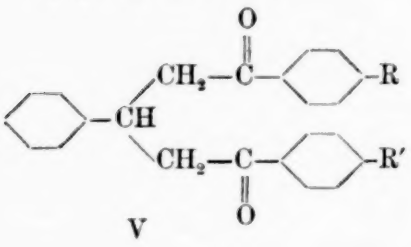
Die Reaktionsbehinderung einer CO-Gruppe tritt erst bei der Oximierung deutlich in Erscheinung, da I nur ein Monoxim IV bildet. Die Oximierung tritt ein an C_5, während sie an C_1 ausbleibt. Führt man nun in p-Stellung des der CO-Gruppe benachbarten Phenolkerns Substituenten ein, so ändert sich das Reaktionsbild je nach der Natur des Substituenten z. T.

[1] Allerdings ist hier die Pyreniumsalzbildung gegenüber 1, 3, 5-Triphenylpentandion (1,5) wohl etwas schwieriger. Bei Pentaphenylpentandion versagt sie nach der gewöhnlichen Methode und geht nur noch mittels Phosphorpentachlorids.

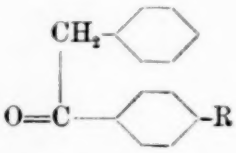
recht erheblich. Substitution von R durch CH_3 läßt zwar noch die Bildung eines Monoxims an C_5 zu, gibt aber kein Pinakon und auch kein Pyreniumsalz mehr. Dasselbe ist der Fall beim Ersatz von R durch OCH_3, OH, NH_2.

Durch Einführung positivierender Gruppen in p-Stellung des an ihr befindlichen Phenylkerns wird auch die CO-Gruppe an C_5 in der Oximierung behindert. Solche Diketone geben dann weder Oxime noch auch Pyreniumsalze oder Pinakone mehr. (Ist R′ = Halogen, so zeigt sich die Behinderung zunächst nur in dem verlangsamten Reaktionsablauf der Oximierung an C_5.)

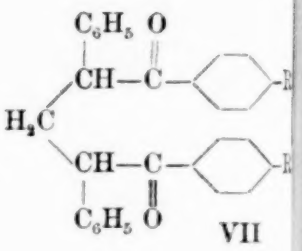
Da 1,3,5-Triphenylpentandione (1,5) (V) weder in der Pinakon- und Pyreniumsalzbildung noch auch in der Oximierung behindert sind — sie liefern normalerweise Dioxime —, muß dem Phenylkern in C_2 eine Behinderung der CO-Gruppe an C_1 zugeschrieben werden. Ist dies der Fall, dann müßte sie auch schon beim Desoxybenzoin vorhanden sein. Sie kann hier an der Reduzierbarkeit und der Fähigkeit zur Oximbildung geprüft werden.



V



VI



VII

Desoxybenzoin (VI, R = H) selbst gibt nun zwar sowohl ein Oxim als auch bei der Reduktion ein Pinakon. p-Oxydesoxybenzoin (VI, R = OH) und sein Methyläther (VI, R = OCH_3) geben zwar wohl noch, wenn auch erschwert, Oxime, aber bei Reduktionsversuchen kein Pinakon mehr. Die Behinderung der CO-Gruppe ist also wohl vorhanden, aber nicht so stark wie bei den Diketonen, die die Desoxybenzoinkomponente eingebaut enthalten.

1,2,4,5-Tetraphenylpentandione (1,5) (VII), also solche, die den Desoxybenzoinrest doppelt enthalten, haben stark behinderte CO-Gruppen. Sind in ihnen die p-Stellungen der dem Carbonyl benachbarten Phenylkerne durch Auxochrome, z. B. OH-Gruppen, substituiert (VII, R = OH), so tritt keine der ge-

nannten Reaktionen mehr ein. Werden die OH-Gruppen acetyliert, so ergibt die Reduktion wieder Pinakone.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über das experimentelle Ergebnis.

Substanz	Reduktion [1]	Oximierung [2]	Pyreniumsalzbildung
1. I, R, R′ = H	Pinakon	Monoxim	positiv
2. I, R = CH_3, R′ = H	negativ	Monoxim (4)	negativ
3. I, R = OCH_3, R′ = H	negativ	Monoxim (4)	negativ
4. I, R = OH, R′ = H	negativ	—	negativ
5. I, R = NH_2 od. NH Ac R′ = H	negativ	kein Oxim?	negativ
6. I, R = H, R′ = Halogen . . .	—	Monoxim (8)	positiv
7. I, R = H, R′ = OCH_3	negativ	kein Oxim (20)	negativ
8. I, R = CH_3, R′ = OCH_3 . . .	negativ	kein Oxim (30)	negativ
9. I, R = OCH_3, R′ = OCH_3 . .	negativ	kein Oxim (20)	negativ
10. V, R und R′ = H.	Pinakon	Dioxim	positiv
11. V, R und R′ = CH_3.	Pinakon	Dioxim	positiv
12. VI, R = H	Pinakon	Oxim	—
13. VI, R = OCH_3 oder OH. . .	kein Pinakon	Oxim	—

Obwohl die experimentelle Grundlage für eine abschließende Deutung des merkwürdigen Verhaltens der in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen CO-Gruppen noch erweiterungsbedürftig ist, sei doch ein Deutungsversuch unternommen.

Die Reaktionsfähigkeit einer CO-Gruppe hängt bekanntlich sehr von dem Atomverband ab, in dem sie sich befindet. Carboxylgruppen lassen sich in alkalischer Lösung, also in Form negativer Ionen, praktisch überhaupt nicht, in saurer Lösung oder als Ester mit gewöhnlichen Reduktionsmitteln sehr schwer, mit Katalysatoren schwer, und erst mit HJ und rotem Phosphor durchgreifend reduzieren. Auch elektrolytisch sind nur vereinzelt brauchbare Resultate erzielt worden. Besser geht die Reduktion bei Säureanhydriden oder bei Oxysäuren in Form ihrer Laktone. Die Fälle leichter Reduktion eines

[1] Die Reduktion wird als positiv bezeichnet, wenn ein Pinakon faßbar war, — Anzeichen für Benzhydrolbildung konnten nie beobachtet werden — als negativ, wenn entweder das Ausgangsmaterial zurück gewonnen oder ein Harz erhalten wurde.

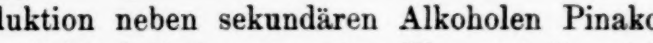
[2] Die Zahlenangabe in Klammern bedeutet die Versuchsdauer in Stunden.

Carboxyls, z. B. bei Oxalsäure, sind so selten, daß man das Carbonyl einer Carbonsäure allgemein als schwierig reduzierbar bezeichnen darf.

Auf der anderen Seite läßt sich die Aldehydgruppe mit allen Reduktionsmitteln, auch ganz mild wirkenden, meist leicht reduzieren. Die bei aliphatischen Aldehyden seltene, bei aromatischen häufiger zu beobachtende Pinakonbildung darf man aber als ein Zeichen einer erschwerten Reduzierbarkeit ansehen, da sie bei kräftiger Reduktion z. B. mittels Katalysatoren fast ganz vermieden werden kann.

Zwischen Carboxyl- und Aldehydgruppen steht nun die Ketogruppe. Aliphatische und alicyclische Ketone geben bei der Reduktion neben sekundären Alkoholen Pinakone, deren Bildung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff zurückgedrängt, aber kaum ganz vermieden werden kann. Auch aus fettaromatischen sowie aromatischen Ketonen werden durch scharf wirkende Reduktionsmittel vorwiegend Hydrole, durch milder wirkende überwiegend Pinakone erhalten. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht z. B. aus Benzophenon 92% Pinakon, mit dem stärker wirkenden Aluminiumamalgam 62% Pinakon und 38% Hydrol, mit Na-Amalgam 60% Hydrol.

Die Anwendung der alternierenden Induktionsregeln von Atom zu Atom vermag für die unterschiedliche Reduktionsfähigkeit der verschieden eingebauten Carbonylgruppen eine gewisse Erklärung zu geben.



In der Carboxylgruppe müssen wir das C-Atom von seiten der O-Atome her als besonders stark positiviert betrachten, während diese Positivierung in der Aldehydgruppe durch den Wasserstoff als abgemindert erscheint. Da erstgenannte Gruppe schwer, letztgenannte leicht reduziert wird, muß man schließen, daß je positiver das Carbonyl-C-Atom ist, um so weniger es geneigt sein wird, positiven Wasserstoff aufzunehmen. Letzteres wäre in der Carboxylgruppe der Fall, während in der Aldehydgruppe infolge weniger starker Positivierung Aufnahmemöglichkeit für Wasserstoff am C-Atom und damit, da erster Angriffspunkt für Wasserstoff das O-Atom des Carbonyls ist, die

Möglichkeit einer vollständigen Reduzierbarkeit bis zum Alkohol besteht[1]).

Daß aber auch das Aldehyd-C-Atom Hemmungen hat, positiven Wasserstoff aufzunehmen — besonders, wenn dieser langsam entwickelt wird — geht aus der hier in geringerem, aber doch deutlichem Ausmaße auftretenden Pinakonbildung hervor. Ein positiviertes C-Atom verbindet sich lieber mit seinesgleichen, als mit einem positiven H-Atom.

Da in einem Keton das C-Atom der Ketogruppe stets stärker positiviert erscheint als im analogen Aldehyd, so tritt hier die Pinakonbildung viel häufiger und zu erheblich höheren Prozentzahlen auf. Es muß aber erwähnt werden, daß anscheinend bisher wenigstens die Positivierung eines Carbonyl-C-Atoms in einfach gebauten Ketonen nicht so weit getrieben werden kann, daß keinerlei Reduktion mehr eintritt. Michlers Keton z. B. läßt sich sowohl zum Pinakon-Äthylen, als auch zum Hydrol reduzieren, gibt aber kein Oxim mehr. Andererseits zeigt die Reihe Formaldehyd — Acetaldehyd — Aceton eine deutliche Versteifung der Reduktionsmöglichkeiten. Eine Sichtung und Überprüfung des vorliegenden experimentellen Materials nach den oben angegebenen Gesichtspunkten steht jedoch noch aus. Diese theoretischen Überlegungen geben nun eine Deutung für das Verhalten der CO-Gruppen in den 1,5-Diketonen an die Hand. Zunächst sind die C-Atome dieser CO-Gruppen zwar positiviert, aber, wenn an C_2 kein Phenylkern haftet, sowohl zu Pinakonen reduzierbar und zur Pyreniumsalzbildung heranziehbar, als auch noch fähig zur Dioximbildung (Nr. 10 und 11 der Tabelle). Kommt nun aber eine Behinderung der CO-Gruppe in 1-Stellung durch einen Phenylkern an C_2 hinzu, so verschwindet zunächst die Fähigkeit dieser CO-Gruppe, mit Hydroxylamin zu reagieren, es entstehen nur noch Monoxime an C_5 (Nr. 1 der Tabelle). Wird C_1 weiter positiviert, so hört Pinakon- und Pyreniumsalzbildung auf und nur noch Oximierung an C_5 findet statt (Nr. 2, 3 und 4 der Tabelle). Positiviert man C_5 weiter durch in p-Stellung des Phenylkerns eingeführte Auxochrome, so hört auch die Monoximbildung auf.

[1]) Stärkere Positivierung des Aldehyd-C-Atoms setzt die Reduktionsbereitschaft herab.

Die gleiche Deutung muß auch gelten für die mangelhafte Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe im p-Oxydesoxybenzoin (Nr. 12 und 13 der Tabelle).

Da Acetophenon und p-Oxyacetophenon normal reduziert werden können, muß die Hemmung mit auf dem Phenylkern beruhen. Beteiligt muß aber auch das p-ständige Auxochrom sein, denn seine Ausschaltung durch Acetylierung läßt wieder normale Pinakonbildung durch Reduktion zu. Das Ausmaß der Hemmung durch Phenylkern und OH-Gruppe ist hier nicht so groß wie im 1,5-Diketon, da p-Oxydesoxybenzoin zwar langsam, aber doch vollständig mit NH_2OH zum Oxim reagiert.

Während die Art der hemmenden Wirkung der Auxochrome als induzierte Positivierung des C-Atoms der CO-Gruppe völlig geklärt ist, läßt sich die Frage nach der Wirkungsweise des Phenylkerns an C_2 mit dem vorliegenden experimentellen Material nicht so eindeutig festlegen. Man wird jedoch kaum fehlgehen, wenn man sie in der Hauptsache als räumlich bedingt ansieht. Dies geht wohl besonders daraus hervor, daß sie im räumlich weniger bedrängten p-Oxydesoxybenzoin geringer ist als im Verband des 1,5-Diketons[1]).

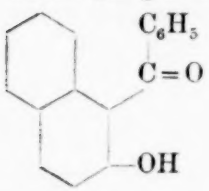
Desoxybenzoinderivate mit Auxochromen in p-Stellung des der CO-Gruppe benachbarten Phenylkernes besitzen somit sehr träge oder gar nicht mehr reagierende Carbonylgruppen.

Diese Erkenntnis kann zur Deutung des reaktiven Verhaltens ungesättigter Ketone dienen.

Es ist bekannt, daß eine Carbonylgruppe, sofern ihr CO mit einer Äthylenlücke konjugiert ist, die Äthylenlücke derart aktiviert und ihre Reduktionsfähigkeit so stark erhöht, daß sie mit gewöhnlichen Reduktionsmitteln ohne Katalysatoren redu-

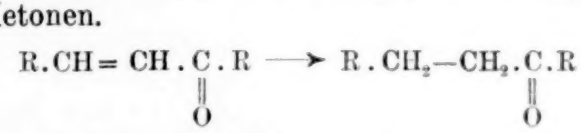
---

[1]) Die Reduktionsschwierigkeiten, die W. Dilthey und O. Dornheim [J. prakt. Chem. (2) **149**, 55 (1937); vgl. auch O. Dornheim, Diss. Bonn (1937)] bei dem 1-Benzoyl-2-naphthol angetroffen haben, erscheinen nunmehr in neuem Licht.



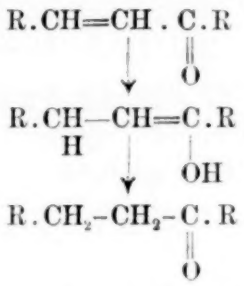
Die Reduktion dieses Ketons gelang nicht mit sauren Mitteln, sondern nur mit Natrium- oder Aluminium-Amalgam in alkalischer Lösung. Es könnte der Fall sein, daß außer der Positivierung des Carbonyl-C-Atoms durch die OH-Gruppe auch deren Ortho-Stellung infolge sterischer Behinderung an der Reduktionserschwerung Anteil hat.

ziert wird, während die Carbonylgruppe selbst intakt bleibt. Zimtsäure gibt z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure Dihydrozimtsäure. Dasselbe finden wir häufig bei konjugiert ungesättigten Ketonen.

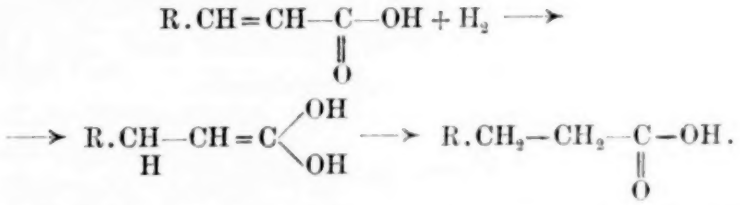


Hier wird auch die Äthylenlücke leicht, die CO-Gruppe gar nicht oder erst nach der Olefinlücke reduziert. Auch gegenüber anderen Additionsreaktionen fällt ähnliches Verhalten auf, und oft genug konkurriert die Äthylenlücke in der Aufnahme der Addenden erfolgreich mit der CO-Gruppe, worauf aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

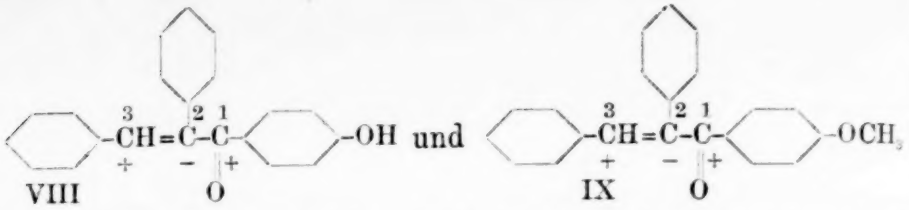
H. Thiele hat im Rahmen seiner Partialvalenzhypothese eine Mitwirkung der CO-Gruppe in der Weise angenommen, daß sie als das eine Ende des konjugierten Systems zunächst an ihrem Sauerstoff den Wasserstoff addiert zu einem sich



sofort in die Ketoform umlagernden Enol, ohne jedoch einen Beweis hierfür liefern zu können. Auch bei ungesättigten Carbonsäuren bevorzugt man vielfach die Annahme eines derartigen Reaktionsverlaufs:



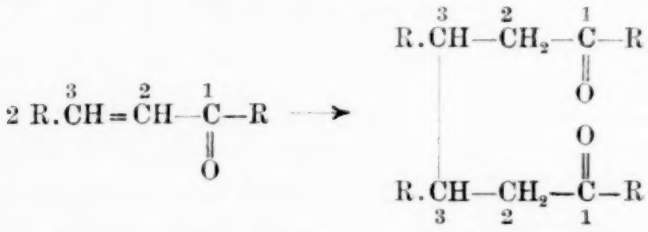
Unter diesem Gesichtspunkt wurden konjugiert ungesättigte Ketone mit nachweislich reaktionsträger CO-Gruppe, nämlich die Desoxybensoinderivate VIII und IX der Reduktion unterworfen. Beide Benzaldesoxybenzoine gaben schon mit Zinkstaub in Eisessig ganz leicht die entsprechenden Benzyldesoxybenzoine.



VIII IX

Damit ist nun wohl gezeigt, daß hier eine Mitwirkung der CO-Gruppe in dem von Thiele befürworteten Sinne unmöglich ist.

Eine befriedigende Erklärung kann aber durch Anwendung der Theorie der induzierten Polaritäten gegeben werden. Die Aktivierung der Äthylenlücke durch das Carbonyl erfolgt durch die negative Induktion des C_2-Atoms der Äthylenlücke durch das stark positivierte C_1-Atom, während C_3 wieder positiv induziert ist. Der herantretende positive Wasserstoff wird nun in erster Linie an dem negativen C_2-Atom aufgenommen, während ein Herantreten an C_3 nur zögernd erfolgt. Dieses C_3-Atom wird also vorübergehend in einen Zustand versetzt, den das C-Atom einer CO-Gruppe erleidet, wenn diese am Sauerstoff bereits Wasserstoff aufgenommen hat. So wie dieses dann zum Pinakon reagieren kann, so geht hier das C_3-Atom der Äthylenlücke manchmal eine Kohlenstoffsynthese mit seinesgleichen ein:



Die Verknüpfung muß hier immer in 3,3-Stellung erfolgen, da beide C-Atome ungleichartig induziert sind und das negativierte C stets den Wasserstoff aufnimmt.

Versuchsergebnisse

1,2,3-Triphenyl-5-(p-Bromphenyl)-1,5-dioxopentan (Formel I, R = H, R_1 = Br)

18 g Desoxybenzoin und 25 g 4-Brom-ω-Benzalacetophenon wurden in Methylalkohol auf dem Wasserbad mit einigen Kubikzentimetern methylalkoholischer KOH versetzt. Die Lö-

sung färbt sich sofort unter Kondensation braun. Ausbeute 38 g. Aus Benzol oder Chloroform farblose Nadeln. Schmelzpunkt 235—237°.

4,707 mg Subst.: 12,415 mg CO_2, 2,100 mg H_2O.[1])

$C_{29}H_{23}O_2Br$ Ber. C 72,05 H 4,76 Gef. C 71,96 H 4,99

Bei einem Reduktionsversuch in Eisessig mit Zinkstaub wurde das Brom abgespalten.

2,3,4-Triphenyl-6-(p-Bromphenyl)-pyreniumchlorid-eisensalz (Formel III, R=H, R′=Br)

Dieses Salz erhält man aus dem Diketon, indem man es in möglichst wenig Essigsäureanhydrid aufschlemmt und dann in verschiedenen Portionen wasserfreies Eisenchlorid zusetzt. Allmählich fällt das Salz aus. Aus Aceton braungelbe Krystalle. Schmp. 235°.

5,219 mg Subst.: 10,065 mg CO_2, 1,470 mg H_2O.

$C_{29}H_{20}OBrCl_4Fe$ Ber. C 52,60 H 3,02 Gef. C 52,60 H 3,15

Monoxim (Formel IV, R=H, R_1=Br). Die Pyridinlösung des Diketons wird nach Zusatz überschüssigem NH_2OH, HCl und Na-Acetat 8 Stunden auf Wasserbad erhitzt. Aus Äthanol farblose Krystalle. Schmp. 237°.

3,360 mg Subst.: 0,087 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{29}H_{24}O_2NBr$ Ber. N 2,81 Gef. N 2,92

1,2,3-Triphenyl-5-(benzal-p-aminophenyl)-1,5-dioxopentan (Formel I, R=H, R′=—N=CH.C_6H_5)

Je 1 Mol N-Benzal-p-amino-chalkon[2]) und Desoxybenzoin, letzteres etwas im Überschuß, werden auf dem Wasserbad in der gerade ausreichenden Menge Pyridin gelöst. Dann setzt man unter Umschütteln so lange 3%-iges Natriummethylat hinzu, bis die vorher gelblich-braune Lösung völlig braunschwarz bleibt. Nach 1—2 Tagen hat sich das Diketon abgeschieden. Aus Pyridin Krystalle, Schmp. 218—219°. Ausbeute 65% d. Th.

[1]) Fast alle Analysen dieser Arbeit sind von Dr. Schoeller, Berlin.

[2]) $C_6H_5.CH=N-C_6H_4-CO.CH=CH-C_6H_5$ (ber. C 84,9, H 5,5, gef. C 84,9, H 5,6). Gelbe Nadeln. Schmp. 154°. R. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 390 (1904), nach dessen Angaben der Stoff dargestellt wurde, gibt als Schmp. 143—144° an.

Die Lösung des Diketons in konz. Schwefelsäure ist zunächst feurig rot, später wird sie schwach gelb.

4,737 mg Subst.: 14,800 mg CO_2, 2,460 mg H_2O. — 36,750 mg Subst.: 0,80 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{36}H_{29}O_2N$	Ber.	C 85,20	H 5,72	N 2,76
	Gef.	„ 85,21	„ 5,81	„ 2,88

Aminodiketon (Formel I, R=H, R'=NH_2). Die Abspaltung des Benzylidenrestes gelingt durch Einleiten von HCl in die heiße methylalkoholische Suspension des voranstehenden Diketons.

Das freie Amin bildet aus Pyridin weiße Nadeln vom Schmp. 236 bis 237°.

4,938 mg Subst.: 14,980 mg CO_2, 2,680 mg H_2O.

$C_{29}H_{25}O_2N$	Ber.	C 83,06	H 5,96	Gef. C 82,94 H 6,09

Benzoylverbindung. Das freie Amin wurde mit einem Überschuß von Benzoylchlorid versetzt und etwa $^1/_2$ Stunde gekocht. Dann wurde mit heißem Wasser zersetzt. Aus Pyridin rein weiße Nadeln, Schmp. 248°, die sich in konz. Schwefelsäure farblos auflösen.

4,807 mg Subst.: 14,490 mg CO_2, 2,510 mg H_2O.

$C_{36}H_{29}O_3N$	Ber.	C 82,60	H 5,54	Gef. C 82,21 H 5,84

Reduktionsversuche mit Zn in Eisessig an dem freien Amin, der Benzyliden- und der Benzoylverbindung ergaben nur harzige Produkte.

p-Oxydesoxybenzoin (Formel VI, R=OH) wurde nach der Vorschrift von S. Weisl[1]) dargestellt mit der Abänderung, daß nicht in Nitrobenzol, sondern in Schwefelkohlenstoff gearbeitet wurde. Man erhält dann ein rein weißes, bei 146 bis 147° (unkorr.) schmelzendes Produkt, während Weisl für gelblich-rötliche Krystalle den Schmp. 142° (korr.) angibt. Auch die von Weisl beobachtete Rotfärbung mit Alkali tritt dann nicht auf.

5,192 mg Subst.: 15,055 mg CO_2, 2,670 mg H_2O.

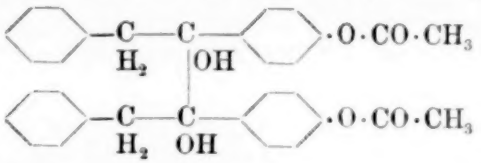
$C_{14}H_{12}O_2$	Ber.	C 79,24	H 5,66	Gef. C 79,08 H 5,75

p-Oxydesoxybenzoin löst sich leicht in wäßrigem Alkali und fällt mit Säuren wieder aus. Reduktionsversuche hatten entsprechend Weisl kein Ergebnis.

Das Acetylderivat erhält man aus Eisessig in gänzlich farblosen Blättchen. Schmp. 85—86°.

[1]) Mh. Chem. 26, 988 (1905).

Pinakon des acetylierten p-Oxydesoxybenzoins



Einige Gramm des acetylierten p-Oxydesoxybenzoins wurden in Eisessig mit Zinkstaub 4 Stunden erhitzt.

Es wurden zwei Produkte erhalten. Das Hauptprodukt vom Schmp. 206—207° ist zweifellos das Pinakon des acetylierten p-Oxydesoxybenzoins.

4,753 mg Subst.: 13,105 mg CO_2, 2,530 mg H_2O.

$C_{32}H_{30}O_6$ Ber. C 75,29 H 5,88 Gef. C 75,36 H 5,95

Das Nebenprodukt vom Schmp. 148°, das nicht identisch mit dem Ausgangsstoff war, wurde nicht weiter untersucht.

1,5-Di-(p-oxyphenyl)-2,4-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (Formel VII, R und R′ = OH)

4,5 g p-Oxydesoxybenzoin und 3 g Formalin wurden in 100 ccm Methylalkohol mit 5 g KOH in 10 ccm Wasser versetzt und etwa 5 Minuten gerührt oder geschüttelt. Dann wurde so lange zunächst etwas Wasser, dann verdünnte Salzsäure zugegeben, bis die Lösung milchig trübe wurde und nach einigen Minuten die ersten zu Flocken zusammengeballten weißen Nadeln ausfallen ließ.

Man erhält auf diese Weise rein weiße Nadeln des Diketons vom Schmp. 161—163°.

Da das Diketon ziemlich empfindlich ist, wurde es durch 2-stündiges Kochen mit Acetanhydrid in das Diacetylderivat (VII, R und R′ = $OCOCH_3$) übergeführt. Aus Eisessig Schmelzpunkt 176—177°.

4,609 mg Subst.: 12,865 mg CO_2, 2,210 mg H_2O.

$C_{33}H_{28}O_6$ Ber. C 76,15 H 5,38 Gef. C 76,12 H 5,37

Pinakon. Zur Reduktion wurden 5 g des diacetylierten Diketons in Eisessig unter Rühren 6 Stunden mit Zinkstaub erhitzt. Es ergaben sich in schlechter Ausbeute weiße Krystalle, die bei 204—205° schmolzen. Mit konz. Schwefelsäure zeigten sie eine gelbe Lösung, die mit der Zeit einen rötlichen Ton annahm.

5,214 mg Subst.: 14,450 mg CO_2, 2,680 mg H_2O.

$C_{33}H_{30}O_2$ Ber. C 75,8 H 5,7 Gef. C 75,57 H 5,75

Reduktionsversuche mit dem freien Diketon (ohne Acetylgruppen) hatten keinen Erfolg.

1-(p-Oxyphenyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxo-pentan (I, R=OH, R'=H)

Man löst 1 g p-Oxydesoxybenzoin in 3 ccm 6%-igen Na-Methylats, kühlt ab auf 15°, und setzt dann 1 g Chalkon fein gepulvert hinzu. Wenn das Chalkon sich ganz aufgelöst hat, wartet man noch etwa $^1/_2$ Stunde und fällt dann mit Wasser und verd. Salzsäure das entstandene Diketon aus. Neben weißen Krystallen erhält man auf diese Weise ein gelbliches Öl. Man schüttet die aus Wasser, Methylalkohol und verd. Salzsäure bestehende Lösung ab, übergießt das Öl mit etwas Methylalkohol, knetet gut durch und läßt einige Zeit stehen. Das Öl wird hierbei völlig krystallin. Aus Methylalkohol umgelöst erhält man weiße Krystalle vom Schmp. 203—204°.

5,166 mg Subst.: 15,665 mg CO_2, 2,670 mg H_2O.

$C_{29}H_{24}O_3$ Ber. C 82,86 H 5,73 Gef. C 82,70 H 5,78

Acetylderivat. Farblose Nadeln aus Eisessig. Schmp. 191°.

4,965 mg Subst.: 14,670 mg CO_2, 2,560 mg H_2O.

$C_{31}H_{26}O_4$ Ber. C 80,52 H 5,77 Gef. C 80,58 H 5,63

Alle Reduktionsversuche sowohl an dem freien wie auch an dem acetylierten Diketon hatten kein Ergebnis. Dasselbe gilt für die Zinkstaubdestillation an diesen Oxydiketonen, bei welcher Oxydesoxybenzoin als Spaltprodukt auftritt.

1-(p-Anisyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxo-pentan (I, R=OCH_3, R'=H)

Je 6 g p-Methoxydesoxybenzoin und Chalkon wurden in wenig Methylalkohol gelöst. Dann wurden etwa 10 ccm einer 6%-igen Na-Methylatlösung zugegeben. Die Lösung blieb ungefähr 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Es hatten sich dann weiße Krystalle ausgeschieden. Aus Eisessig erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 188—189°. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht, wenn man hintereinander aus Eisessig, Benzol und Äthylalkohol umkrystallisiert.

4,873 mg Subst.: 14,820 mg CO_2, 2,730 mg H_2O.

$C_{33}H_{26}O_3$ Ber. C 82,91 H 6,03 Gef. C 82,94 H 6,26

Nach 3-tägigem Kochen mit Zinkstaub in Eisessig wurde das unveränderte Diketon wieder gewonnen. Bei der Zinkstaubdestillation trat Zersetzung ein.

Monoxim (IV, R = OCH_3, R' = H). 1 g des eben beschriebenen Diketons wurde in Äthylalkohol mit einem großen Überschuß von Hydroxylaminhydrochlorid (4 g) und Natriumacetat 4 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Aus Äthylalkohol weiße Nadeln. Schmp. 232°. Trotz großem Überschuß an Hydroxylaminhydrochlorid ergab die Substanz kein Dioxim.

2,992 mg Subst.: 0,084 ccm N (21,5°, 762 mm).

$C_{30}H_{27}O_3N$ Ber. N 3,12 Gef. N 3,26

Bei einem Ringschlußversuch zu einem Pyridinderivat nach E. Knoevenagel, Lieb. Ann. Chem. 281, 52—53 (1897), wurde das Oxim verseift.

1,5-Di(-p-anisyl)-2,3-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (I, R und R' = OCH_3)

p-Methoxydesoxybenzoin und Benzal-p-methoxyacetophenon wurden in aequimolaren Mengen in Methylalkohol bei Zimmertemperatur mit einigen ccm einer 6%-igen Na-Methylat-Lösung versetzt. Nach 1—2 Stunden hatten sich weiße Krystalle ausgeschieden. Aus Eisessig oder Alkohol Schmp. 203—204°.

5,067 mg Subst.: 14,870 mg CO_2, 2,850 mg H_2O.

$C_{31}H_{28}O_4$ Ber. C 80,13 H 6,08 Gef. C 80,03 H 6,29

Reduktionsversuche mit Zn-Staub in Eisessig (8 Stunden) mit Aluminiumamalgam in Alkohol (3 Tage) ließen das Diketon unverändert. Bei der Zn-Staubdestillation trat Abspaltung von p-Methoxy-desoxybenzoin ein.

Versuch einer Oximierung. 1 g des vorstehend beschriebenen Diketons wurde in wasserhaltigem Äthylalkohol mit 4 g Hydroxylaminhydrochlorid und 5 g Na-acetat in Wasser auf dem Wasserbad dreißig Stunden lang ununterbrochen gekocht. Das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen. Reduktionsversuche des Diketons wurden ausgeführt mit Zn-Staub in Eisessig (8 Stunden) und mit Aluminiumamalgam in Alkohol (3 Tage). In beiden Fällen wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Eine Zinkstaubdestillation verursachte Spaltung.

1,3-Di-(p-anisyl)-2,5-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (entsprechend Formel I)

Je 2 g p-Methoxydesoxybenzoin und Anisalacetophenon wurden in Methylalkohol mit etwa 10 ccm einer etwa 6%-igen

Na-Methylat-Lösung eine Viertelstunde gekocht. Die Lösung färbte sich zunächst orange, nach einer Viertelstunde fielen weiße Krystalle aus. Nach Umkrystallisation aus Eisessig oder Benzol: Schmp. 163—164°.

4,586 mg Subst.: 13,450 mg CO_2, 2,530 mg H_2O.

$C_{31}H_{28}O_4$ Ber. C 80,13 H 6,08 Gef. C 79,99 H 6,17

Monoxim des Diketons (=NOH an C_5). 1 g des Diketons wurde in Äthylalkohol mit 4 g Hydroxylaminhydrochlorid und etwa 6 g Na-acetat in Wasser vier Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 190°.

3,020 mg Subst.: 0,079 ccm N (20,5°, 767 mm.)

$C_{31}H_{29}O_4N$ Ber. N 2,92 Gef. N 3,06

Ein Ringschlußversuch zu einem Pyridinderivat verlief negativ. Reduktionsversuche an dem Diketon in Eisessig mit Zn-Staub (8 Stunden) und mit Aluminiumamalgam in Alkohol (5 Stunden) verliefen negativ. Bei der Zinkstaubdestillation spaltete sich p-Methoxy-desoxybenzoin ab.

I. 1-(p-Tolyl-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxo-pentan (I, $R=CH_3$, $R'=H$)

Äquimolare Mengen von p-Methyldesoxybenzoin, hergestellt aus Phenylessigsäurechlorid und Toluol mittels Aluminiumchlorid, und Benzalacetophenon werden in wenig Methylalkohol gelöst und noch lauwarm mit einigen ccm einer 6%-igen Na-Methylat-Lösung versetzt. Schon nach etwa einer Stunde ist die Kondensation beendet. Nach Umkrystallisation aus Eisessig wurden weiße Nadeln vom Schmp. 190°.

5,431 mg Subst.: 17,115 mg CO_2, 3,010 mg H_2O.

$C_{30}H_{26}O_2$ Ber. C 86,12 H 6,22 Gef. C 85,94 H 6,20.

Monoxim (IV, $R=CH_3$, $R'=H$). 1 g des Diketons, in Äthylalkohol gelöst und mit der wäßrigen Lösung von 2 g Hydroxylaminhydrochlorid und 3 g Na-acetat versetzt, wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die mit Wasser ausgefällten weißen Flocken wurden aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 222—223°.

3,065 mg Subst.: 0,086 ccm N (21°, 762 mm.)

$C_{30}H_{27}O_2N$ Ber. N 3,23 Gef. N 3,26

Ein Ringschlußversuch zur Darstellung eines Pyridinderivates verlief negativ. Ebenso negativ ging ein 8-stündiger Reduktionsversuch des Diketons mit Zinkstaub in Eisessig. Eine Zinkstaubdestillation in Wasserstoffatmosphäre erbrachte den Spaltkörper p-Methyldesoxybenzoin.

II. 1-(p-Tolyl)-5-(p-anisyl-2,3-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (I, $R=CH_3$, $R'=OCH_3$)

Äquimolare Mengen von p-Methyldesoxybenzoin und Benzal-p-methoxyacetophenon wurden in wenig Methylalkohol mit einigen ccm einer 6%-igen Na-Methylat-Lösung versetzt. Die Kondensation setzte sofort ein und war nach etwa einer Stunde beendet. Man erhielt weiße Nadeln, die aus Eisessig bei 193 bis 194° schmelzen.

4,919 mg Subst.: 14,980 mg CO_2, 2,770 mg H_2O.

$C_{31}H_{28}O_3$ Ber. C 83,03 H 6,25 Gef. C 83,05 H 6,30

Hydroxylamin wirkte auch bei 20-stündigem Kochen nicht ein. Reduktionsversuche mit Zn-Staub in Eisessig sowie mit Natriumamalgam in Butanol + Wasser (5 Stunden) verliefen negativ.

Piperidino-Benzal-p-oxydesoxybenzoin. Nachdem verschiedene Kondensationsversuche mit Alkali gescheitert waren, wurden 4 g p-Oxydesoxybenzoin und 2 g Benzaldehyd in wenig Methylalkohol mit 1,5 g Piperidin bei Zimmertemperatur versetzt. Schon nach etwa zwei Stunden schieden sich aus der Lösung Krystalle aus. Nach etwa zwölf Stunden war die Kondensation beendet, und es hatte sich ein fester Krystallbrei gebildet. Ausbeute 5 g. Die rein weißen Nadeln schmolzen bei 155—157°.

Auf Reinigung durch Umkrystallisation wurde verzichtet, da sich dabei das Produkt anscheinend durch Abspaltung von Piperidin zersetzt. Es geht dabei in das nachstehend beschriebene Benzal-p-oxydesoxybenzoin über.

Benzal-p-oxydesoxybenzoin (VIII)

Piperidino-benzal-p-oxydesoxybenzoin wurde etwa 4 Stunden in Eisessig gekocht. Dann wurde mit Wasser gefällt, in wäßrigem Alkali aufgenommen und nach Ansäuern und Umlösen aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 191—192° erhalten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotorange.

0,0331 g Subst.: 0,1019 g CO_2, 0,0161 g H_2O[1]).

$C_{21}H_{16}O_2$ Ber. C 84,00 H 5,33 Gef. C 83,96 H 5,44

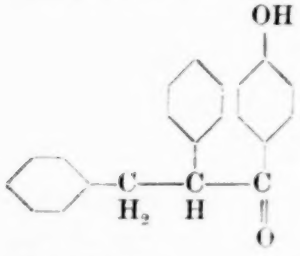
[1]) Analysen aus dem Celluloid-Laboratorium der Fa. Dynamit-A.-G., Troisdorf.

Acetylderivat. Piperidino-benzal-p-oxydesoxybenzoin wurde 2 Stunden lang in Essigsäureanhydrid gekocht. Dann wurde unter Rühren in Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit schon erstarrte das ausgeschiedene Öl zu weißen Krystallen. Diese hatten, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 122—123°.

0,0316 g Subst.: 0,0934 g CO_2, 0,0146 g H_2O [1]).

$C_{23}H_{18}O_3$ Ber. C 80,70 H 5,26 Gef. C 80,61 H 5,17

Reduktion des Benzal-p-oxydesoxybenzoins zum Benzyl-p-oxydesoxybenzoin

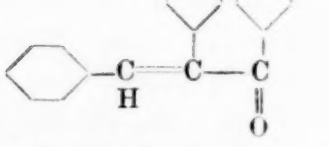


Benzal-p-oxydesoxybenzoin vom Schmp. 195° wurde etwa 2 Stunden lang in Eisessig mit Zinkstaub erhitzt. Dann wurde in heißes Wasser gegossen, wobei sich das Benzyl-p-oxydesoxybenzoin als braunes Öl abscheidet, das nach dem Erkalten fest wird. Aus Methylalkohol weiße blattförmige Nadeln vom Schmp. 196—198°. Ausbeute 60% d. Th. Gibt in konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

5,062 mg Subst.: 15,460 mg CO_2, 2,720 mg H_2O.

$C_{21}H_{18}O_2$ Ber. C 83,44 H 5,96 Gef. C 83,29 H 6,01

Benzal-p-methoxydesoxybenzoin (IX)



Piperidino-benzal-p-methoxydesoxybenzoin, in derselben Weise mit Piperidin aus Benzaldehyd und p-Methoxydesoxybenzoin erhalten, wie voranstehend bei dem methoxylfreien

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 287.

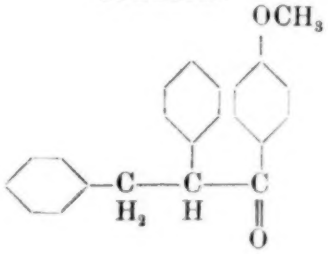
Chalkon beschrieben, wurde etwa 4 Stunden lang in Eisessig gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen. Nach 2 Tagen hatte sich die entstandene milchige Suspension abgesetzt. Aus Methylalkohol weiße Nadeln vom Schmp. 90—91°. Sie zeigten mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Halochromie.

4,739 mg Subst.: 14,605 mg CO_2, 2,490 mg H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$ Ber. C 84,07 H 5,73 Gef. C 84,05 H 5,87

Benzyl-p-methoxydesoxybenzoin

a) Durch Reduktion des Benzal-p-methoxydesoxybenzoins



Benzal-p-methoxydesoxybenzoin wurde ungefähr 3 Stunden lang mit Zinkstaub und Eisessig erhitzt. Dann wurde vom unverändert gebliebenen Zinkstaub in heißes Wasser gegossen. Das entstandene Benzyl-p-methoxydesoxybenzoin schied sich als helles Öl ab, das nach dem Erkalten erstarrte. Beim Kneten mit Methylalkohol erhält man weiße Krystalle. Diese werden aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 101—102°. Ausbeute etwa 65% d. Th. In konz. Schwefelsäure lösen sich die weißen Nadeln farblos auf.

b) Durch Synthese aus Benzylchlorid und p-Methoxydesoxybenzoin

3,1 g Benzylchlorid und 5,5 g p-Methoxydesoxybenzoin wurden in einem kleinen Kolben durch Erwärmen auf dem Wasserbad zum Schmelzen gebracht. Dann wurden 1,5 g pulverisiertes KOH zugegeben und über der Flamme bis etwa zum Siedepunkt des Benzylchlorids erhitzt. Aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Rein weiße Krystalle, Schmp. 101—102°. Mit Benzyl-p-methoxydesoxybenzoin, erhalten durch Reduktion des Benzyl-p-methoxy-

desoxybenzoins, ergab sich keine Schmelzpunktsdepression. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure farblos.

5,456 mg Subst.: 16,680 mg CO_2, 3,150 mg H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,54 H 6,33 Gef. C 83,38 H 6,46

Anisal-p-oxydesoxybenzoin

Piperidino-anisal-p-oxydesoxybenzoin, bereitet, wie an anderen Beispielen voranstehend beschrieben, aus p-Oxydesoxybenzoin, Anisaldehyd und Piperidin wurde etwa 3 Stunden in Eisessig gekocht. Dann wurde aufgearbeitet, wie mehrfach beschrieben, und wurde etwa 3 Stunden in Eisessig gekocht. Dann wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Gelbliche Krystalle Schmp. 171—172°[1]). Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

0,0270 g Subst.: 0,0790 g CO_2, 0,0137 g H_2O[2]).

$C_{22}H_{18}O_3$ Ber. C 30,00 H 5,45 Gef. C 79,80 H 5,68

1,5-Di-(p-tolyl)-3-phenyl-1,5-dioxo-pentan

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von St. v. Kostanecki[3]) und G. Rossbach hergestellt aus zwei Mol p-Methylacetophenon und einem Mol Benzaldehyd. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 115°.

Aus dem Diketon wurde das 2,6-Di-(p-tolyl)-4-phenylpyreniumchlorid-Eisensalz hergestellt vom Schmp. 258°[4]).

Dioxim des Diketons. Das Diketon wurde in Alkohol mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und Na-acetat versetzt und etwa vier Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Schließlich wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln Schmp. 186°.

2,903 mg Subst.: 0,177 ccm N (21° C, 760 mm).

$C_{25}H_{26}O_2N_2$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,08

---

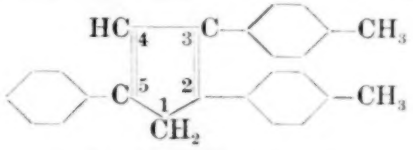
[1]) Da auch ein Schmp. von 183—184° beobachtet wurde, ist die Existenz isomerer Formen möglich, was aber nicht weiter untersucht wurde.

[2]) Analyse von cand. chem. A. Fritzen, Bonn.

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2245 (1896).

[4]) W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2] **101**, 190 (1920).

Reduktion des Diketons zum 2,3-Di-(p-tolyl)-5-phenyl-cyclopentadien, $C_{25}H_{22}$



Das Diketon wurde in Eisessig fünf Stunden unter Zugabe von Zinkstaub gekocht. Dann wurde vom nicht gelösten Zinkstaub in Wasser gegossen. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man so zuerst eine harzige Masse, die aber nach einigem Stehen krystallin wird. Nochmals aus Alkohol umgelöst, schöne grünlich-gelbe Krystalle, Schmp. 100—101°. Die Ausbeute beträgt 68% des angewandten Diketons. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelborange.

4,755 mg Subst.: 16,230 mg CO_2, 2,940 mg H_2O.

$C_{25}H_{22}$ Ber. C 93,16 H 6,83 Gef. C 93,09 H 6,92

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Die elektrometrische Titration der Carbonylgruppe

Von **A. Eitel**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 1. November 1941)

Zur maßanalytischen Bestimmung der Carbonylgruppe stehen prinzipiell 3 Methoden zur Verfügung:

1. Die jodometrische Bestimmung nach M. Ripper[1]), bei der die Aldehyde oder Ketone mit einer gestellten Bisulfitlösung versetzt werden und der Überschuß derselben mit Jodlösung zurücktitriert wird.

2. Die Phenylhydrazinmethode nach C. Kleber[2]), bei welcher die Carbonylverbindung mit alkoholischem Phenylhydrazin behandelt wird und das unverbrauchte Phenylhydrazin mit Salzsäure zurücktitriert wird.

3. Die Bestimmung mittels Hydroxylaminsalz, die von vielen Autoren empfohlen und in dieser Arbeit näher untersucht wird.

A. Brochet und R. Cambier[3]) bestimmen erstmalig Formaldehyd mit Hydroxylaminchlorhydrat, indem sie die bei der Oximierungsreaktion freiwerdende Salzsäure mit Methylorange als Indicator titrieren. J. Walther[4]), E. K. Nelson[5]) und

[1]) Mh. Chem. **21**, 1079 (1900).

[2]) Americ. Perfumer essent Oil Rev. **6**, 284 (1912); vgl. Bericht Schimmel & Co. **1912**, 65; **1913**, 43.

[3]) C. r. d. l'Acad. d. Sciences **120**, 449 (1895); C. **1895**, I, 683.

[4]) Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **40**, 621 (1899); **41**, 613 (1900); C. **1899**, II, 942; **1900**, II, 970.

[5]) Ind. Engng. Chem. **3**, 588 (1911); C. **1911**, II, 913.

H. C. Fuller[6]) kochen die Carbonylverbindung mit einer vorher bestimmten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Natriumbicarbonat, neutralisieren nach vollendeter Reaktion das Bicarbonat mit Salzsäure und Methylorange und titrieren das nicht verbrauchte Hydroxylamin mit Natronlauge und Phenolphthalein zurück. A. H. Bennett[7]) kocht die Carbonylverbindung mit einer bekannten Hydroxylaminchlorhydratlösung und alkoholischer Lauge, titriert die Lauge mit Säure und Phenolphthalein zurück und schließlich das unverbrauchte Hydroxylamin mit Schwefelsäure und Methylorange. Derselbe Autor und F. Donavan[8]) verwenden später Bromphenolblau, ohne einen Vorteil daraus zu erkennen. Spätere Autoren[9]) greifen auf das ursprüngliche Verfahren von A. Brochet und R. Cambier[3]) zurück, wobei einige mit Bromphenolblau als Indicator weit bessere Resultate erzielen als mit Methylorange. Andere machen eine Reihe von Verbesserungsvorschlägen, auch werden gewisse Faktoren angegeben, um die Fehler auszugleichen[10]). Schließlich führen W. Bryant und D. Smith[11]) die Reaktion in Gegenwart von Pyridin durch, R. Vandoni und G. Desseigne[12]) und S. Sabetay[13]) in Anwesenheit von Calciumcarbonat. Die dadurch bei der darauffolgenden Titration entstehenden Fehler werden durch Vergleich mit einer Blindprobe zu beheben versucht. Zuletzt sei noch erwähnt, daß S. Veibel und N. Hauge[14]) die Carbonylverbindung mit p-Carboxyphenylhydrazin fällen und die erhaltenen Hydrazone mit Barytlauge und Phenolphthalein titrieren.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für technische Analysen, insbesonders für die Gehaltsbestimmung in ätheri-

[6]) Ind. Engng. Chem. **3**, 791 (1911); C. **1912**, I, 163.
[7]) The Analyst **34**, 14 (1909); C. **1909**, I, 593.
[8]) The Analyst **47**, 146 (1922); C. **1922**, IV, 110.
[9]) Vgl. Literaturangaben in H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 6. Aufl. 1938, J. Springer, Wien S. 537—538.
[10]) M. Marasco, Ind. Engng. Chem. **18**, 701 (1926); C. **1926**, II 1306; C. A. Cook u. A. Smith, J. biol. Chemistry **85**, 251 (1929); C. **1930**, I, 3816; C. Haughton, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. **9**, 167 (1937); C. **1938**, I 2596.
[11]) J. Amer. chem. Soc. **57**, 57 (1935); C. **1935**, II, 2558.
[12]) Bull. Soc. chim. France (5) **2**, 1685 (1935); C. **1936**, I, 601.
[13]) Bull. Soc. chim. France (5) **5**, 1419 (1938); C. **1939**, I, 268.
[14]) Bull. Soc. chim. France (5) **5**, 1506 (1938); C. **1939**, I, 4815.

schen Ölen diese Methoden recht brauchbare Resultate liefern, für exakte Bestimmungen, beispielsweise für kinetische Messungen[15]) sind sie aber ebenso wie die jodometrische Titration[1]) und die Phenylhydrazinmethode[2]) zu wenig empfindlich. Die Ursache ist darin zu erblicken, daß man den Umschlagspunkt des Bromphenolblaus, der in pufferfreier Lösung scharf von Gelb auf Blau geht, nicht genau erkennen kann, da er durch ein viel breiteres Farbintervall läuft. Man müßte auf einen Farbton einstellen, der zwischen Gelbgrün und Blaurot liegt, und welcher sich insbesonders bei künstlichem Lichte kaum präzis feststellen läßt. Um diesen Übelstand zu umgehen, haben I. M. Jesrijelew und R. A. Mogilewskaja[16]) den Endpunkt der Titration durch colorimetrischen Vergleich mit einer Blindprobe ermittelt.

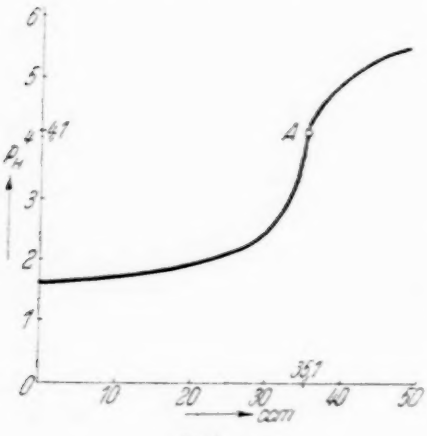


Abb. 1

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, den vorteilhaften Weg der elektrometrischen Titration einzuschlagen, um so mehr als man heute durch die Entwicklung der Glaselektrode imstande ist, auch in empfindlichen organischen Medien das Potential exakt zu bestimmen.

Folgende Carbonylverbindungen werden untersucht: Benzaldehyd, Furfurol, Aceton, Acetaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd und Salicylaldehyd. Wie aus der Tab. II des Versuchsteils ersichtlich, sind sehr genaue Resultate erhalten worden, die sich unabhängig von jeglicher Beleuchtung ergeben.

Zunächst wird an Hand einer Titrationskurve gezeigt (Abb. 1, vgl. Tab. I, Versuch 1), warum mit einem Indicator, der wie Bromphenolblau zwischen 3,0 und 4,6 oder Methylorange zwischen 3,1 und 4,4 umschlägt, kein scharfer Umschlagspunkt zu erkennen ist. In dem angeführten Beispiel, bei dem besonders günstige Verhältnisse gewählt wurden, er-

[15]) Vgl. A. Eitel u. G. Lock, Mh. Chem. **72**, 385 (1939).
[16]) Plast. Massen Wiss. Techn. 1935, 27; C. 1935, II, 3136.

streckt sich das Umschlagsintervall über ganze 3 ccm der n/10-NaOH. Dem Äquivalenzpunkt entspricht unter den vorgelegten Bedingungen ein p_H von 4,1 (Punkt *A* in der Kurve). Weiter erkennt man, daß nur dann genaue Analysenresultate zu erzielen sind, wenn man gewisse Bedingungen bezüglich der Konzentration des untersuchten Stoffes und des Hydroxylaminsalzes festhält, einmal an Hand einer Titrationskurve das p_H des Umschlagpunktes ermittelt und dann stets bis auf dieses p_H titriert.

Eine weitere Voraussetzung für die Genauigkeit der Methode besteht in der quantitativen Bildung des Oxims, wozu meist ein doppelter Überschuß an Hydroxylaminsalz notwendig ist [niemals weniger als $1^1/_2$-facher[11])]; die meisten Autoren

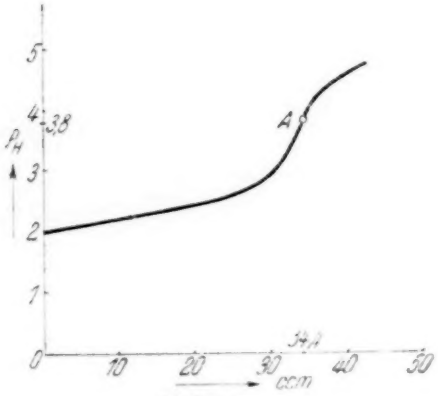


Abb. 2

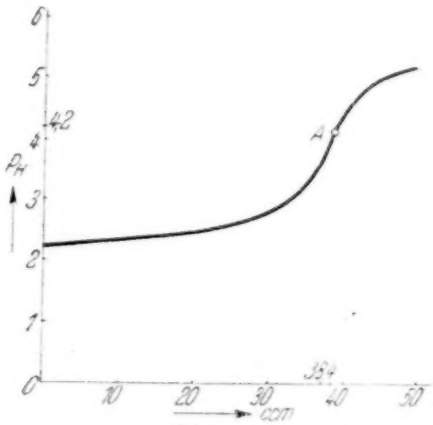


Abb. 3

verwenden noch weit mehr. Je höher aber die Konzentration des unverbrauchten Hydroxylaminsalzes ist, um so schwächer wird der p_H-Sprung. Abb. 2 (vgl. Tab. I, Versuch 6) zeigt den Verlauf der Kurve bei Anwendung der 8-fachen theoretischen Hydroxylaminchlorhydratmenge, das Umschlagsintervall von Bromphenolblau würde sich auf 9 ccm n/10-NaOH erstrecken, der Äquivalenzpunkt liegt natürlich mehr im sauren Gebiet bei $p_H = 3{,}8$. Zusätze von Calciumcarbonat oder Pyridin würden wohl die Reaktionsbedingungen zur quantitativen Oximbildung verbessern, auf die Verhältnisse bei der Titration aber störend einwirken.

Abb. 3 (vgl. Tab. I, Versuch 7) zeigt den Einfluß des Titrationsvolumens. Das Volumen ist auf das 4-fache erhöht

worden, der p_H-Wert ist bloß um 0,1 verschoben, der p_H-Sprung ist ebenfalls schwächer.

Als für den Verlauf der Titration störend wurde von vielen Autoren die Anwesenheit von der dem Aldehyd entsprechenden Carbonsäure bezeichnet. (Vgl. insbesondere die Tabellen von L. Palfray und S. Tallard[17]). A. Reclaire und R. Frank[18]) hingegen geben auf Grund ihrer Untersuchungen bei der Bestimmung von pelargonsäurehältigem Pelargonaldehyd an, es sei falsch, vorhandene freie Säure zu neutralisieren, denn das Alkalisalz der organischen Säure würde aus dem Hydroxylaminchlorhydrat die Base Hydroxylamin in Freiheit setzen, welche sofort auf die Carbonylgruppe einwirkt, ohne die entsprechende Salzsäuremenge freizumachen. Wenn auch diese Auffassung den tatsächlichen Vorgängen nicht entspricht, so ist doch der Befund sehr bemerkenswert, daß nicht die vorhandene freie Säure, sondern ihr Alkalisalz störend wirke. Diese anscheinend widersprechenden Angaben lassen sich durch Berechnung der hier auftretenden Wasserstoffionenkonzentrationen leicht erklären. Hydroxylaminchlorhydrat als das Salz einer schwachen Base (Dissoziationskonstante $K = 1.10^{-8}$) und einer starken Säure ist in seiner wäßrigen Lösung weitgehend hydrolysiert, das p_H einer solchen Lösung läßt sich aus folgender Beziehung errechnen[19]):

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} x\, c}. \tag{1}$$

Quotient $\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} = K_{hydr}$ wird auch als Hydrolysenkonstante bezeichnet. Hydroxylaminchlorhydrat verhält sich also in wäßriger Lösung wie eine schwache Säure, deren Dissoziationskonstante gleich der Hydrolysenkonstante $= 1.10^{-6}$ ist. Wird eine solche Lösung mit einer zweiten schwachen Säure versetzt (dies wäre der Fall, wenn die in der Probe enthaltene freie Carbonsäure nicht neutralisiert wird), so läßt sich das p_H nach folgender Beziehung berechnen:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_{hydr} \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2}, \tag{2}$$

[17]) C. r. d. l'Acad. Sciences **199**, 296 (1934); C. **1935**, II, 2558.
[18]) Perfum. essent. Oil Rec. **29**, 212 (1938); C. **1938**, II, 2514.
[19]) K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie 1933, IV. Bd. S. 34ff.; I. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbindicatoren 1921, S. 13ff.

wobei c_1 die Konzentration an Hydroxylaminchlorhydrat, c_2 die Konzentration der freien Säure von der Dissoziationskonstante K_2 ist. Wird die Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit dem Alkalisalz einer schwachen Säure versetzt (dies wäre der Fall, wenn die in der Probe enthaltene Carbonsäure vorher neutralisiert wird), so errechnet sich der p_H-Wert aus folgenden Beziehungen, wobei c_1 die Konzentration am Hydroxylaminchlorhydrat und c_2 die Konzentration des Natriumsalzes der schwachen Säure von der Dissoziationskonstante K_S ist.

$$[A'] + H_2O \rightleftarrows [AH] + [OH']; \quad [B^{\cdot}] + H_2O \rightleftarrows [BOH] + [H^{\cdot}];$$

$$\frac{[AH].[OH']}{[A']} = \frac{K_w}{K_S}; \quad \frac{[BOH].[H^{\cdot}]}{[B^{\cdot}]} = \frac{K_w}{K_B}; \quad [A'] = c_2 - [AH];$$

$$[B^{\cdot}] = c_1 - [BOH]; \quad [H^{\cdot}] + [AH] = [OH'] + [BOH];$$

daraus

$$(3) \qquad [H^{\cdot}] + \frac{c_2}{1 + \frac{K_S}{[H^{\cdot}]}} = \frac{K_w}{[H^{\cdot}]} + \frac{c_1}{1 + \frac{K_B \cdot [H^{\cdot}]}{K_w}}.$$

Aus dieser Gleichung 4. Ordnung läßt sich das p_H berechnen[20], einfacher gestaltet sich die Berechnung im Äquivalenzpunkt, wenn also $c_1 = c_2$, dann ergibt sich angenähert:

$$(4) \qquad [H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_S}{K_B}}.$$

Aus diesen Beziehungen läßt sich ableiten, daß eine Störung der Analysenresultate, sei es durch die freie organische Säure, sei es durch ihr Alkalisalz, von der entsprechenden Dissoziationskonstante der organischen Säure abhängt. Dies sei am Beispiel von 3 Carbonsäuren gezeigt, deren Dissoziationskonstanten um je etwa eine Zehnerpotenz verschieden[21] sind. Versetzt man gleiche Raumteile einer Hydroxylaminchlorhydratlösung von der Konzentration $c_1 = 1.10^{-2}$ einer-

[20] Zur Lösung solcher Gleichungen vgl. die Newtonsche Annäherungsmethode in W. Nernst u. A. Schönflies, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 10. Aufl. 1923, S. 295.

[21] Die hier errechneten p_H-Werte wurden an den Beispielen der Brenzschleimsäure und der Benzoesäure experimentell überprüft und genau übereinstimmend gefunden.

seits mit je gleichen Raumteilen einer n/100-Lösung von Brenzschleimsäure ($K_S = 7{,}6 \cdot 10^{-4}$), Benzoesäure ($K_S = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$) und Pelargonsäure ($K_S = 1 \cdot 10^{-5}$) und andererseits mit gleichen Raumteilen einer n/100-Lösung der entsprechenden Alkalisalze, so stellen sich folgende p_H-Werte ein[21]):

	m/100-Hydroxylaminchlorhydrat ($p_H = 4$)	
	+ n/100-Säure [Gl. (2)]	+ n/100-Alkalisalz [Gl. (4)]
Brenzschleimsäure . .	$p_H = 2{,}3$	$p_H = 4{,}5$
Benzoesäure	$p_H = 3{,}2$	$p_H = 5{,}1$
Pelargonsäure . . .	$p_H = 3{,}6$	$p_H = 5{,}5$

Aus dieser Zusammenstellung erkennt man, daß nichtneutralisierte Brenzschleimsäure die Analyse sehr stören würde, daß aber bei der Pelargonsäure das Alkalisalz Fehler hervorrufen würde. Bei der Benzoesäure ist der Einfluß der Säure und des Salzes ungefähr gleich. Obige Werte sind aber Extremwerte, die sich bei der beschriebenen Titration der Aldehyde nie einstellen können, denn einerseits läge dann 100%-Säure zur Analyse vor und andererseits wird ja Hydroxylaminchlorhydrat stets im doppelten Überschuß verwendet. Wie weit das p_H einer Hydroxylaminchlorhydratlösung verschoben wird, im Falle geringe Mengen freie Säuren vorliegen, sei am Beispiel der Benzoesäure gezeigt. Werden 4 Millimole Benzaldehyd nach den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen analysiert, so rufen Gehalt an Säure bzw. an Salz folgende Änderungen des p_H-Wertes hervor:

Säuregehalt %	p_H	Salz %	p_H	Säuregehalt %	p_H	Salz %	p_H
0	3,85	—	—	3	3,6	3	4,15
1/2	3,8	1/2	3,95	4	3,6	4	4,2
1	3,7	1	4,0	5	3,5	5	4,25
2	3,7	2	4,1	100	3,3	100	4,9

Berechnet nach den Gleichungen (2) und (3)

Man erkennt, daß bis zu einem Säuregehalt von 3% der Fehler sich kaum auswirken wird, wie auch aus dem Versuchsteil hervorgeht (vgl. Tab. I), wo Benzaldehyd mit 3% Säuregehalt praktisch dasselbe Umschlags-p_H zeigt, wie die fast säure-

freien Aldehyde Furfurol und Acetaldehyd. Liegen Säuren von kleiner Dissoziationskonstante und insbesondere in hoher Konzentration vor, und will man die Abtrennung des Aldehyds etwa durch Wasserdampfdestillation aus sodaalkalischer Lösung vermeiden, so empfiehlt es sich dennoch, sie vor der Bestimmung zu neutralisieren und diese dann so auszuführen, wie man im allgemeinen elektrometrisch titriert, d. h. diejenige Menge Titrationsflüssigkeit ermittelt, bei welcher der Potentialsprung am größten ist. Liegt aber eine Säure von der Stärke der Brenzschleimsäure vor, so ist es unbedingt erforderlich, diese vor der Titration zu neutralisieren. Abb. 4 (vgl. Tab. I, Versuche 12 und 13) zeigt den Verlauf der p_H-Werte bei der Titration von Furfurol + 20 % Brenzschleimsäure, die ge-

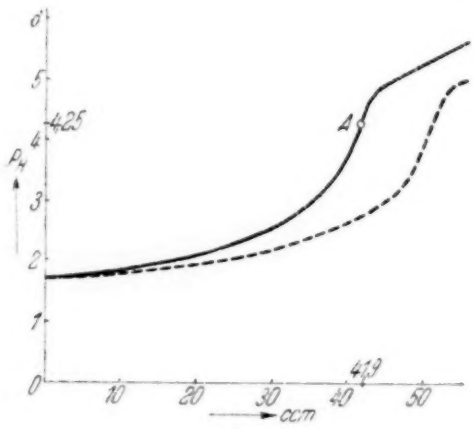


Abb. 4

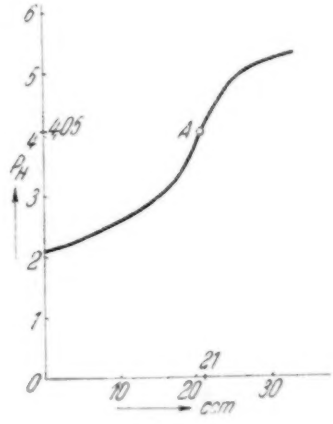


Abb. 5

strichelte Kurve zeigt den Versuch 12, wo nicht neutralisiert wurde, die ausgezogene Linie den Versuch 13, wo die Säure vorher neutralisiert wurde. Der Äquivalenzpunkt liegt bei $p_H = 4{,}25$.

Abb. 5 (Tab. I, Versuch 14) zeigt die Titration in Gegenwart von 50 % Brenzschleimsäure, die vorher neutralisiert wurde (je 2 Millimole Aldehyd und Säure). Der Äquivalenzpunkt liegt bei $p_H = 4{,}05$. Vorhandenes Alkalisalz einer Carbonsäure von der Dissoziationskonstante in der Größenordnung 10^{-3} stört also kaum die Resultate.

Ausführung der Versuche

4 Millimole der Carbonylverbindung wurden entweder als solche oder in alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht. War

Tabelle I

Versuch Nr.	Substanz	Einwaage in g	Lösung alkohol. in %	Zugefügte Menge Hydroxylaminchlorhydrat	Säuregehalt in %	Titr.-Vol. in ccm	Äquivalenzpunkt bei ccm n/10-NaOH	Äquivalenzpunkt bei p_H
1	Benzaldehyd . . .	0,4289	4	20 ccm 0,4 n	3,02	200	35,1 (f = 1,117)	4,1 (Abb. 1)
6	„ . . .	0,4198	4	20 ccm 1,6 n	2,85	200	34,4 (f = 1,117)	3,8 (Abb. 2)
7	„ . . .	0,4198	4	20 ccm 0,4 n	3,02	800	38,38 (f = 1,00)	4,2 (Abb. 3)
8	„ . . .	0,4198	4	20 ccm 0,4 n	3,02	200	38,38 (f = 1,00)	4,1
9	„ . . .	0,4198	4	20 ccm 0,4 n Hydroxylaminsulfat	3,02	200	38,38 (f = 1,00)	4,05
11	Furfurol	0,4031	4	20 ccm 0,4 n	0,14	200	41,9 (f = 1,00)	4,1
12	Furfurol . . . . . + Brenzschleimsäure (nicht neutralisiert)	0,4031 / 0,1	4	20 ccm 0,4 n	0,14 + zugegebene Säure	200	41,9 (f = 1,00)	2,65 (Abb. 4)
13	Furfurol . . . . . + Brenzschleimsäure (neutralisiert)	0,4031 / 0,1	4	20 ccm 0,4 n	0,14 + zugegebene Säure	200	41,9 (f = 1,00)	4,25 (Abb. 4)
14	Furfurol . . . . . + Brenzschleimsäure (neutralisiert)	0,2015 / 0,2	4	20 ccm 0,4 n	0,14 + zugegebene Säure	200	21,0 (f = 1,00)	4,05 (Abb. 5)
18	Acetaldehyd . . .	0,1551	1,5	20 ccm 0,4 n	0,19	200	31,48 (f = 1,117)	4,05

Tabelle II

18	Acetaldehyd . . .	0,1551	1,5	20 ccm 0,4 n	0,19	200	31,48	4,05

Tabelle II

Versuch Nr.	Substanz	Einwaage in g	Lösung alkohol. in %	Zugefügte Menge Hydroxylaminsalz	Oximierungsdauer	Säuregehalt in %	Titr.-Vol. in ccm	% ber.	% gef.
2	Benzaldehyd	0,4289	4	20 ccm 0,4 n	3 Minuten	3,10	200	96,90	96,66
3	„	0,4289	4	20 ccm 0,4 n	3 „	3,10	ca. 70 (Bromphenolblau)	96,90	93,19
4	„	0,4289	4	20 ccm 0,4 n	3 „	3,10	ca. 70 (Bromphenolblau)	96,90	94,62
5	„	0,4289	4	20 ccm 0,4 n	3 Minuten	3,56	200	96,44	96,80
10	„	0,4198	4	20 ccm 0,4 n	3 „	3,02	200	96,98	96,72
15	Furfurol . . .	0,4115	4	20 ccm 0,4 n	10 „ Wasserbad	0,14	200	99,86	99,56
16	Furfurol . . . +Brenzschleimsäure	0,4115 0,1	4	20 ccm 0,4 n	10 Minuten Wasserbad	0,14	200	99,86	99,97
17	Furfurol . . . +Brenzschleimsäure	0,2057 0,2	4	20 ccm 0,4 n	10 Minuten Wasserbad	0,14	200	99,86	99,51
19	Acetaldehyd .	0,1551	1,5	20 ccm 0,4 n	3 Minuten	0,19	200	99,81	99,93
20	Aceton . . .	0,2762	—	20 ccm 0,4 n	30 „	—	200	100	99,31
21*)	o-Chlorbenzaldehyd	0,5446	5	10 ccm 0,8 n	40 „	1,54	200	98,56	98,03
22*)	o-Nitrobenzaldehyd	0,4609	5	10 ccm 0,8 n	30 „	0,72	200	99,28	99,76
23	Salicylaldehyd	0,4632	9	20 ccm 0,4 n	30 „	—	200	—	98,68

*) Vom Oxim abfiltriert.

Säure vorhanden, so wurde sie mit n/10-NaOH und Phenolphthalein neutralisiert, sodann wurde die Probe mit 20 ccm einer 0,4 n- oder 10 ccm einer 0,8 n-Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat oder -Sulfat versetzt. Nach der entsprechenden Reaktionsdauer, welche quantitative Oximierung gewährleistete, wurde die Lösung auf 200 ccm mit Wasser verdünnt, bei schwerlöslichen Oximen davon abfiltriert und schließlich bis zum $p_H = 4{,}1$ mit n/10-NaOH titriert.

Das p_H wurde in einem mit einem Rührer versehenen Titrierbecher bestimmt, in welchem sich die Glaselektrode und die Normalkalomelelektrode befanden. Als Meßinstrument diente der Schleifdrahtkompensator Pehavi C (Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M.).

In der Tab. I sind die Versuche zur Ermittlung des Umschlags-p_H angeführt. Bei allen Versuchen, die den obigen Bedingungen entsprachen, wurde ein p_H von 4,1 für den Äquivalenzpunkt gemessen.

Tab. II zeigt die durchgeführten Analysen und gibt die Bedingungen an, bei welchen die Oximierungsreaktion durchgeführt wurde. Bei Versuch 3 und 4 wurde mit Bromphenolblau titriert, doch konnte der Umschlagspunkt nicht genau erkannt werden, die Resultate waren daher unzuverlässig und nicht übereinstimmend. Versuch 16 und 17 zeigt die Titration von Furforol in Gegenwart von 20 und 50% Brenzschleimsäure. Alle untersuchten Substanzen waren, mit Ausnahme des Salicylaldehyds, Reagenzien pro analysi.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Riga

Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten der Proteine durch Fällungstitration[1])

Von **Br. Jirgensons**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1941)

Die Möglichkeit, durch Fällungstitration Molekulargewichte zu bestimmen, beruht darauf, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt[2]). Es werden also zur Ausfällung der Substanz um so kleinere Fällungsmittelmengen benötigt, je höher das Molekulargewicht ist, wie Staudinger und Heuer an Polystyrolen[3]), G. V. Schulz und Br. Jirgensons an Nitrocellulosen, Stärkeacetaten und Polymethacrylsäureestern[4]) und E. Husemann[5]) an Abbauprodukten des Glykogens zeigten.

Bezeichnet man mit γ^* die zur beginnenden Fällung gerade notwendige Konzentration des Fällungsmittels, mit c die Konzentration des untersuchten hochmolekularen Stoffes und mit P den Polymerisationsgrad desselben, so ist nach G. V. Schulz[6])

(1) $$\gamma^* = \frac{a - \ln c}{b}$$

und

(2) $$\gamma^* = \alpha + \beta \frac{1}{P^m},$$

wo a, b und m, sowie α und β Konstanten sind.

[1]) Vorläufige Mitteilung.

[2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926).

[3]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 129 (1934).

[4]) G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46**, 105 (1940).

[5]) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **158**, 163 (1941).

[6]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179**, 321 (1937); G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, a. a. O.

Das Ziel dieser Arbeit war, zu untersuchen, wie weit die Methode auch für die Abbauprodukte der Proteine anwendbar ist. Zwar bestehen die Proteine aus verschiedenen Aminosäuren, wobei das Verhältnis zwischen hydrophylen und lipophylen Gruppen in verschiedenen Aminosäuren sowie verschiedener Polypeptide verschieden ist. Eine Reihe von Abbauprodukten eines Proteins, wo Stoffe mit verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht vorliegen, ist also, streng genommen, keine polymerhomologe Reihe. Doch wurde schon früher von G. V. Schulz und Br. Jirgensons (a. a. O.) gezeigt, daß geringe Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Nitrozellulosen keinen großen Einfluß auf die Fällbarkeit hat. So konnte man auch erwarten, daß die Fällbarkeit der durch Abbau eines Proteins gewonnener Produkte, abgesehen von den eventuellen Schwankungen in Zusammensetzung, ebenso von Molekülgröße abhängig sein wird wie bei den schon untersuchten polymerhomologen Reihen.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß die Bestimmung des durchschnittlichen Molekulargewichts an einem Abbauprodukt des Proteins am einfachsten durch die graphische Interpolation ausführbar ist. Es wurden Stoffe mit bekanntem Molekulargewicht gelöst und mit einem Fällungsmittel titriert. Zwischen den gefundenen Punkten wurde eine Gerade gezogen und die Molekulargewichte der Abbauprodukte wurden von dieser Gerade graphisch ermittelt. Selbstverständlich kann solches Verfahren keine streng quantitative Resultate liefern, weil die Gerade von der Auswahl der Vergleichssubstanzen abhängig ist, besonders im Teil der Niedermolekularen. Bei den Proteinen kann die Fällungstitration also nur orientierende halbquantitative Resultate geben. In dieser Versuchsreihe wurde außerdem der Gültigkeitsbereich der Methode auch auf niedermolekulare Stoffe auszudehnen versucht. Es wurde schon vor einer längeren Zeit von Abderhalden und Heumann[1], sowie von Abderhalden und Gohdes[2] gezeigt, daß in einer Reihe von Polypeptiden, die verschiedene Anzahl von der-

[1] E. Abderhalden u. Heumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1945 (1930).

[2] E. Abderhalden u. Gohdes, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2070 (1931).

selben Aminosäureradikalen im Molekül haben, die Löslichkeit mit dem Molekulargewicht fällt. Da nun das Molekulargewicht einer Aminosäure oder eines Dipeptids sicher bekannt ist, so ist die Möglichkeit gegeben, gerade diese Stoffe für die Ermittelung der Vergleichspunkte zu wählen. An das Ende der Geraden wurden die mit Hilfe der Ultrazentrafuge ermittelten Größen der Proteine genommen. Mit der Fällungstitration erfassen wir so Stoffe, deren Molekulargewichte zwischen einigen 100000 und etwa 100 liegen. Es wurde bald sichtbar, daß bei so großer Breite der Abszissenskala kein gerader Zusammenhang zwischen $1/P^m$ und γ^* besteht[1]). Um solchen zu erhalten, muß man statt $1/P^m$ $\log 1/P^m$ setzen. Da die Proteine und deren Abbauprodukte aus verschiedenen Aminosäuren zusammengesetzt sind, so ist auch eine exakte Berechnung von P unmöglich. Es wurde nun versucht, statt $\log 1/P^m$ einfach $\log M$ zu setzen (M = Molekulargewicht). Auch so erhält man brauchbare Gerade. Die Gleichung derselben lautet dann:

$$\gamma^* = \alpha_1 - \beta_1 \log M . \tag{3}$$

Versuchsteil

Die Messungen wurden erstens mit verschiedenen Abbauprodukten des Caseins ausgeführt. Solche wurden einmal nach der Methode von A. Fodor und S. Kuk[2]) durch Abbau des Caseins durch heißes Glyzerin hergestellt. A. Fodor hat solche Abbauprodukte auch chemisch gründlich untersucht, so daß wir von deren Molekülgröße gewissermaßen sichere Daten haben. Das Molekulargewicht schwankt zwischen 500—1400. Da aber die wäßrigen Lösungen zum Teil kolloidal sind, so ist es auch möglich, daß dort größere Teilchen vorhanden sind[3]).

Es wurde nun eine ganze Reihe solcher Abbauprodukte hergestellt, indem Casein (Casein nach Hammarsten) bei verschiedener Temperatur verschieden lange Zeit mit heißem Glyzerin behandelt wurde. In der Tab. 1 ist die Herstellung

[1]) Dies kann allerdings auch in der chemischen Verschiedenheit der einzelnen Produkte dieser Reihen oder auch in der Unsicherheit der Molekulargewichtsbestimmungen der höchstmolekularen Produkte liegen.

[2]) A. Fodor u. S. Kuk, Biochem. Z. **240**, 123 (1931).

[3]) Br. Jirgensons, Biochem. Z. **246**, 219 (1932); **257**, 427 (1933).

und die Eigenschaften der Stoffe zusammengestellt. Die Isolierung und Reinigung erfolgte derart, daß das Gemisch von Glyzerin und dem behandelten Casein in Alkohol gegossen wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Eisessig gelöst, filtriert und das Filtrat mit Äther gefällt. Die Substanzen wurden bei 85° getrocknet.

Diese Abbauprodukte des Caseins wurden nun erstens aus essigsauren Lösungen durch Äthyläther oder Amylacetat ausgefällt und die γ^* exakt bestimmt. Die Fällung wurde in kleinen Kölbchen ausgeführt, wobei 5,0 oder 10,0 ccm Lösung genommen wurde. In dieser wurde aus einer Mikrobürette Fällungsmittel zugegeben, bis eben eine bleibende Trübung auftrat. Ferner wurden die wäßrigen Lösungen dieser Stoffe, die noch mit NaCl versetzt wurden, durch Aceton titriert.

Tabelle 1

Abbauprodukt Nr.	Erwärmungszeit mit Glyzerin	Temperatur	Eigenschaften des Abbauproduktes
1	40 Minuten	120—125°	Unlöslich in Wasser
2	80 „	120—125	„ „ „
3	120 „	120—125	Löslich in H_2O, schwach gelblich gefärbte Lösung
4	120 „	130—135	Leicht löslich in Wasser
5	120 „	140—145	„ „ „ „
6	180 „	140—145	„ „ „ „
7	180 „	145—150	Leicht löslich in Wasser, stark gefärbte Lösung
8	180 „	150—155	Stark gefärbte Lösung, weitgehende Veränderung der Substanz

Ferner wurde Desaminocasein aus wäßriger Lösung und die Abbauprodukte des Caseins und Desaminocaseins, die durch Behandlung der Proteine mit NaOH erhalten wurden, aus wäßrigen NaCl-haltigen Lösungen durch Aceton titriert. Zuletzt wurde durch Fällungstitration das mittlere Molekulargewicht eines Methylcaseins zu bestimmen versucht. Das Desaminocasein wurde durch Behandlung des Caseins in essigsaurer Lösung durch HNO_2 hergestellt [1]). Dabei erfolgt ein geringer Abbau, was auch durch Fällungstitration bestätigt

[1]) M. Dunn u. Lewis, J. biol. chem. **49**, 343 (1921).

wurde. Das Methylcasein wurde durch Methylierung mit Dimethylsulfat in stark alkalischer Lösung (~ 2 n-NaOH) bei 0° hergestellt[1]. Durch Alkali erfolgt ein weitgehender Abbau; auch das steht mit den Resultaten der Fällungstitration im Einklang. Desaminocasein und Methylcasein unterschieden sich chemisch nur wenig vom Casein, z. B. der Stickstoffgehalt des Caseins (nach Dumas) ist 16,07%, der Desaminocaseine aber 15,32 und 15,36%.

In der Tab. 2 sind einige Resultate der Titration von isolierten Abbauprodukten des Caseins (Tab. 1) angegeben. Es wurden 1%ige Lösungen der Abbauprodukte in konz. Essigsäure verwendet. Zu 5,0 ccm dieser Lösung wurde Äther bis zur beginnenden Trübung zugegeben. γ^* ist das Verhältnis zwischen dem Volumen des Fällungsmittels und dem Gesamtvolumen des Gemisches am Trübungspunkt. Wurde also v ccm Äther verbraucht, so ist

$$\gamma^* = \frac{v}{v + 5{,}0} .$$

Zum Vergleich sind auch die Meßergebnisse mit Glykokoll, Glycil-glycin und dem unveränderten Casein (Fraktion K_3) angegeben.

Tabelle 2

Stoff	ccm Äther, die Trübung hervorruft (v)	γ^*	$\log \frac{1}{P^{2/3}} \cdot 10^3$
Unverändertes Casein (K_3)	2,00	0,286	0,61
Abbauprodukt Nr. 3 . . .	2,33	0,318	
„ Nr. 4 . . .	2,54	0,337	
„ Nr. 5 . . .	2,78	0,358	
„ Nr. 6 . . .	2,85	0,363	
Glycil-glycin	3,60	0,418	2,80
Glykokoll	3,70	0,426	3,00

Ähnliche Resultate erhält man auch durch Titration mit Amylacetat. Bei der Berechnung von $1/P^m$ wurde nun angenommen, daß das mittlere Molekulargewicht der Bausteine 100 ist. Die Caseinfraktion K_3, die nach Svedberg[2]) ein

[1]) Das Methylcasein und Desaminocasein wurde von Assistentin Frau M. Strautmanis, die Abbauprodukte des Caseins von Assistent K. Schwalbe hergestellt.

[2]) The Svedberg, L. M. Carpenter u. D. C. Carpenter, J. Amer. chem. Soc. 52, 241 (1930).

Molekulargewicht von 375000 hat, hat also $P = 3750$. Für Glykokoll wurde $P = 1$ und für Glycil-glycin $P = 2$ genommen. Mit den so berechneten Größen wurde die Gerade a in Abb. 1 konstruiert. Es ist aber wahrscheinlich, daß die Gerade zu wenig steil verläuft, da K_3 eine alkohollösliche Fraktion des Caseins ist, und Glykokoll sowie Glycil-glycin relativ stark hydrophile Stoffe sind.

Ähnliche Resultate erhält man auch bei der Titration des Caseins (nach Hammarsten), deren Abbauprodukte und der Vergleichssubstanzen aus salzhaltigen wäßrigen Lösungen durch Aceton. Diese Resultate zeigt die Gerade b in Abb. 1. Zu 5,0 ccm einer 1%igen Lösung des untersuchten Stoffes in

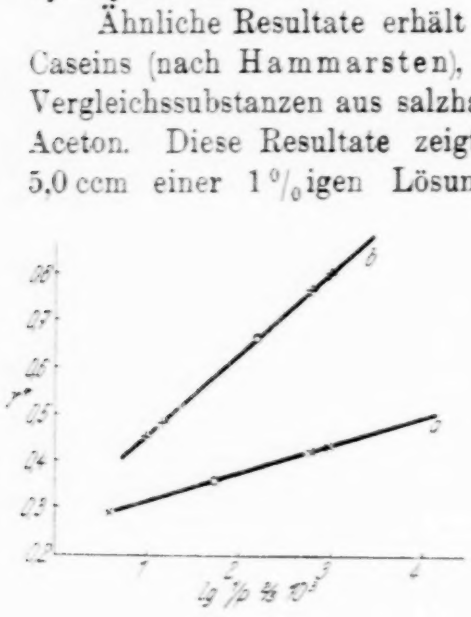


Abb. 1

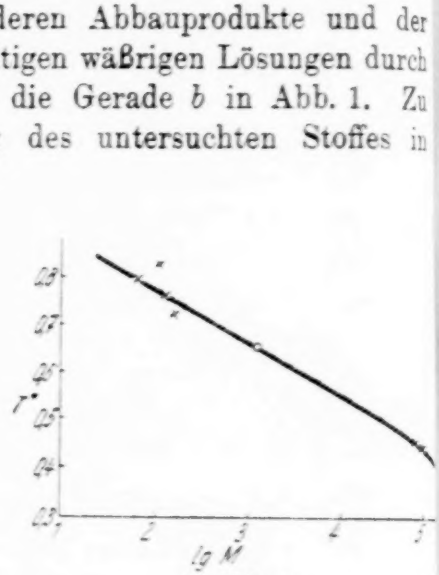


Abb. 2

0,02 n-NaOH, das noch NaCl in einer Konzentration von 0,25 Mol/L enthielt, wurde Aceton bis zur beginnenden Trübung zugesetzt.

Die Geraden geben nun die Möglichkeit, aus den Resultaten der Fällungstitration den P zu berechnen. So erhält man von b z. B. für die Abbauprodukte Nr. 5 $P = 18$, d. h. $M = 1800$.

Die durch Natronlauge abgebauten Caseine wurden in neutralen Lösungen, ohne Isolierung der Abbauprodukte, durch Fällungstitration auf Molekülgröße untersucht. Nach dem Abbau durch 0,5 n-NaOH wurde die Lauge durch Salzsäure neutralisiert und dann titriert (Tab. 3). Aus der Geraden (Abb. 2) kann man nun das mittlere M für die abgebauten Caseine ermitteln. So erhält man für a_1 ein M von 2000. Für das Abbauprodukt Nr. 5 erhält man von dieser Geraden ein M von

Tabelle 3

5,0 ccm 1 %-ige Substanz in Gegenwart von 0,25 Mol/L NaCl titriert durch Aceton

Substanz	Verbrauchte ccm Aceton für 5,0 ccm Lösung	γ^*	M
Glykokoll	19,50	0,796	75
Glycil-glycin	15,51	0,757	132
l-Asparaginsaures Na . . .	12,25	0,710	155
d, l-Valin	25,0	0,833	117
Abbauprodukt Nr. 5	9,50	0,655	~ 1500 ber.
Casein, abgebaut mit 0,5 n-NaOH 80—85° 1 Stunde	12,24	0,705	
Casein, abgebaut 30 Min. bei 80°	11,02	0,688	
Casein, abgebaut 90 Min. bei 60° (a_1)	8,80	0,638	~ 2000 ber.
Casein nach Hammarsten . .	4,05	0,448	~ 100 000
Desaminocasein I (alte Lösung)	6,62	0,570	
„ II (alte Lösung)	7,15	0,589	~ 6000 ber.
„ III (alte Lösung)	8,03	0,615	
Desaminocasein III, abgebaut mit 0,5 n-NaOH 30 Min. bei 50° .	9,40	0,653	
Desaminocasein III, abgebaut 60 Min. bei 70°	10,44	0,664	
Methylcasein I	9,65	0,645	~ 1800 ber.
„ II	11,88	0,700	

1500, das verhältnismäßig gut mit den Tatsachen übereinstimmt.

Interessant waren ferner die Umwandlungsprodukte des Caseins–Desaminocasein und Methylcasein. Frisch bereitete Lösungen des Desaminocaseins zeigen hohe Viscosität, was auf eine Auflockerung der kompakten Caseinmoleküle hindeutet[1]). Nach längerem Stehen in schwach alkalischer (0,02 n-NaOH) Lösung fällt die Viscosität. Man kann annehmen, daß die Moleküle in kleinere Zersetzungsprodukte mit mehr oder weniger sphärischen Teilchen zerfallen. Verschiedene abgebaute Desaminocaseine, wenn die Lösungen derselben ebenso wie in Tab. 3 angedeutet ist, titriert wurden, gaben die γ^* Werte von 0,569 bis 0,615, was einem M von etwa 6000 entspricht. Noch stärker abgebaut scheint das Methylcasein zu sein, für das ein γ^* von 0,645, also ein M von etwa 1800 gefunden wurde.

[1]) Vgl. Br. Jirgensons u. M. Strautmanis, Kolloidn. Schurnal (russ.) 7, 129 (1941).

Daß das Methylcasein wirklich stark abgebaut ist, wird auch von der Tatsache bestätigt, daß Methylcasein in warmem Wasser löslich ist. Da die durch Methylierung eingeführte CH_3-Gruppen hydrophob sind, so ist solche Steigerung der Wasserlöslichkeit nur durch die Spaltung der Caseinmoleküle verständlich.

Wichtig bei solcher Fällungstitration der Abbauprodukte der Proteine ist noch die Frage über den Einfluß von p_H. Diese Frage wurde nun vorläufig in ganz groben Zügen so geklärt, daß man bei parallelen Titrationen die eine und die andere Probe mit einem Tropfen von 0,1 n-HCl oder 0,1 n-NaOH versetzt wurde. Die Titrationswerte wurden dabei beeinflußt, aber nur um etwa 2—8%, was keinen entscheidenden Einfluß auf die Resultate hat.

In derselben Versuchsreihe wurde auch die Gleichung (1) geprüft und die Gültigkeit derselben für die Abbauprodukte des Caseins und Desaminocaseins bestätigt. Die Resultate sind in Tab. 4 und 5 und Abb. 3 und 4 sichtbar. Die Geraden liegen parallel, was auf eine mehr oder weniger kugelförmige Gestalt der Moleküle hindeutet.

Einige Vorversuche zeigten, daß die Methode der Fällungstitration auch an Abbauprodukten der Gelatine anwendbar ist. Als Vergleichssubstanzen aus der Reihe der Niedermolekularen nimmt man auch hier Glykokoll und Glycyl-glycin, die aus NaCl-haltigen, wäßrigen Lösungen durch Aceton titriert wurden (vgl. Tab. 3). Für Glykokoll wurde die Trübung nur bei der Zugabe von 19,50 ccm Aceton erreicht, für Gelatine dagegen schon durch 4,25 ccm Aceton[1]). Je stärker die Gela-

Tabelle 4

Abbauprodukte des Caseins Nr. 3 und Nr. 5 bei verschiedener Konzentration. Titriert aus essigsaurer Lösung mit Äther

Abbauprodukt 3		Abbauprodukt 5	
c (in %)	γ^*	c	γ^*
0,680	0,330	0,646	0,354
0,320	0,358	0,309	0,382
0,155	0,383	0,150	0,400
0,072	0,415	0,071	0,435

[1]) Titriert wurden immer 5,0 ccm einer 1%-igen Lösung. Nähere Angaben in einer Arbeit über Gelatine (Biochem. Z., im Druck).

Tabelle 5

Desaminocasein und Abbauprodukt des Desaminocaseins aus wäßriger Lösung (0,02 n-NaOH + 0,25 Mol/L NaCl) mit Aceton

Desaminocasein		Desaminocasein, abgebaut durch 0,5 n-NaOH 30 Min. bei 60°	
c (in %)	γ^*	c	γ^*
0,192	0,615	0,174	0,655
0,086	0,654	0,075	0,700
0,037	0,699	0,032	0,741
0,015	0,750	0,012	0,805

tine abgebaut wird, um so größer sind die Werte von γ^*; z. B. für ein Abbauprodukt, das durch Erwärmung der Gelatine 30 Minuten bei 65° in Gegenwart von 0,5 n-NaOH erhalten wurde, wurde schon 8,70 ccm Aceton verbraucht.

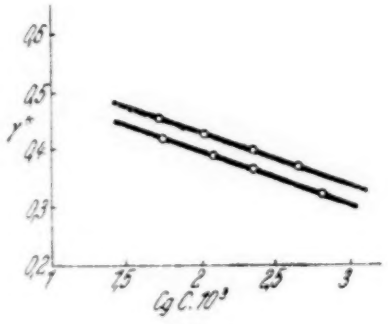


Abb. 3

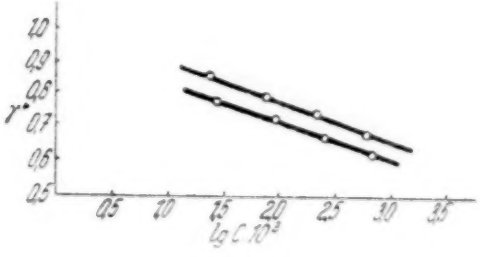


Abb. 4

Die Titrationswerte, auch in den Beispielen der Proteine und deren Abbauprodukte, sind gut reproduzierbar. Durch graphische Interpolation innerhalb einer Konzentrationsreihe kann man die γ^*-Werte noch genauer bestimmen.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die von H. Staudinger, G. V. Schulz und Br. Jirgensons ausgearbeitete Methode der Fällungstitration auch für die Abbauprodukte der Proteine anwendbar ist. Untersucht wurden die Abbauprodukte des Caseins, Desaminocaseins und der Gelatine. Als Vergleichssubstanzen wurden die Lösungen von Glykokoll, Glycyl-glycin und anderer Niedermolekularen, sowie der nicht abgebauten Proteine titriert,

von diesen Werten eine Gerade konstruiert und das mittlere Molekulargewicht der Abbauprodukte nach diesen Geraden graphisch ermittelt.

Es wurde ferner gefunden, daß die Fällbarkeit auch vom Logarithmus der Konzentration der Abbauprodukte in linearer Abhängigkeit steht, ebenso wie es bei anderen polymerhomologen Reihen beobachtet wurde.

Die Fällungstitration ist zur Zeit die einfachste Methode, mit deren Hilfe man sich über die Abbaustufe eines natürlichen hochmolekularen Stoffes oder über den Polymerisationsgrad eines synthetischen Hochpolymeren rasch orientieren kann, wobei der Gültigkeitsbereich der Methode sich auch auf die niedermolekularen Glieder der polymerhomologen Reihe erstreckt.

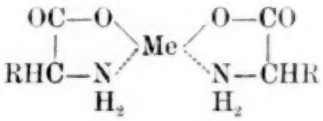
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Innere Komplexsalze aus α-Aminosäureestern

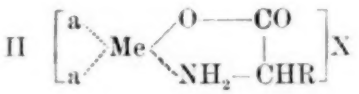
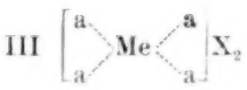
Von **P. Pfeiffer, W. Offermann** und **H. Werner**

(Eingegangen am 13. November 1941)

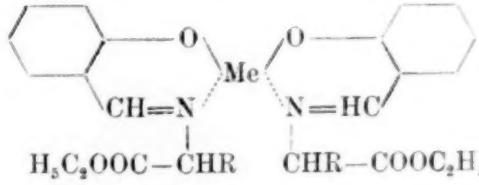
Bekanntlich lassen sich die α-Aminosäuren leicht in innere Komplexsalze der Formel I überführen (Me = Cu, Ni usw.), die nach einer vor wenigen Jahren erschienenen Arbeit[1])

I 

durch die Verbindungen des Typus II (a = Amin) aufs engste mit den Tetraminsalzen III verknüpft sind.

II  III 

Im folgenden wollen wir zunächst über die Darstellung und die Eigenschaften von inneren Komplexsalzen berichten, die sich von α-Aminosäureestern ableiten; sie sind im allgemeinen nach IV zusammengesetzt. Wir werden dann sehen,

IV 

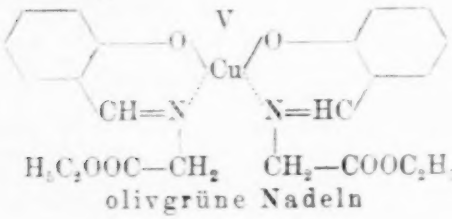
daß sie sich bemerkenswert leicht ohne Zufügung von Katalysatoren umestern lassen.

---

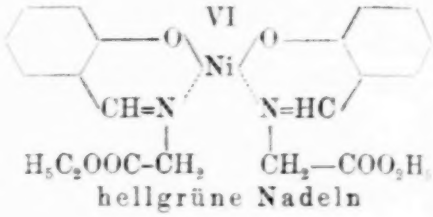
[1]) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Stiasny-Festschrift 1937, S. 332; C. **1939**, I, 57.

A. Darstellung und Eigenschaften der Komplexverbindungen

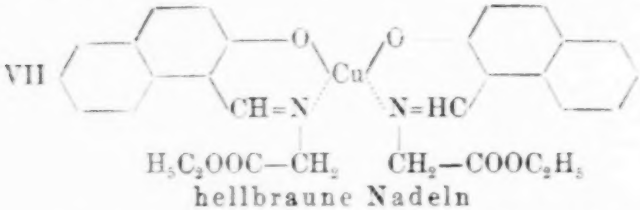
Zur Darstellung der neuen Komplexverbindungen setzt man Salicylaldehydkupfer bzw. Salicylaldehydnickel mit den salzsauren Salzen der α-Aminosäureester bei Gegenwart von Natriumacetat um. An Stelle von Salicylaldehydkupfer kann man auch die Kupferverbindung des β-Oxy-α-naphthaldehyds nehmen. Aus Glykokolläthylester erhielten wir so die Verbindungen:



olivgrüne Nadeln



hellgrüne Nadeln



hellbraune Nadeln

Sie bilden sich in recht guter Ausbeute, sind schön krystallisiert und zeichnen sich als echte innere Komplexsalze durch gute Löslichkeit in organischen Medien wie Pyridin, Chloroform usw. aus.

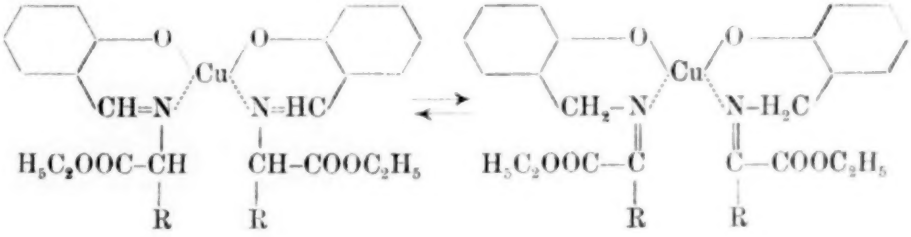
Der l-Menthylester des Glykokolls läßt sich ebenfalls leicht in ein inneres Komplexsalz überführen. Bei diesem Salz, welches in feinen, hell-olivgrünen Nädelchen krystallisiert, interessierte uns die Frage, ob es anomale Rotationsdispersion zeigt oder nicht. Wie aus den Angaben im Versuchsteil hervorgeht, ist der Cottoneffekt sehr gut ausgeprägt; die Drehungen sind zwar alle negativ, doch gehen sie durch ein Minimum hindurch, das bei $\lambda = 589\,m\mu$ liegt. Im Gegensatz hierzu besitzt die dem Komplexsalz zugrunde liegende metallfreie Schiffsche Base im sichtbaren Teil des Spektrums innerhalb unseres Meßbereiches von $\lambda = 689\,m\mu$ bis $\lambda = 470\,m\mu$ keinen Cottoneffekt, so daß also dem chromophoren Kupferatom beim Zustandekommen des Cottoneffektes eine maßgebende Rolle zukommt[1]).

[1]) Vgl. hierzu vor allem P. Pfeiffer u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **150**, 261 (1938).

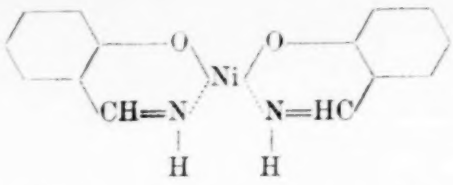
Auch vom Alaninäthylester und Phenylalaninäthylester leiten sich normal zusammengesetzte Komplexsalze ab; es konnten aber nur die der Kupferreihe in reiner Form isoliert werden (grünes Pulver bzw. dunkelgrüne Krystalle).

Wir gingen bei ihrer Darstellung von den natürlichen aktiven Formen der Ester, von den l-Formen, aus. Trotzdem stellte es sich heraus, daß die Komplexsalze optisch inaktiv waren. Dementsprechend wurde beim Abbau des Komplexsalzes aus l-Phenylalaninäthylester inaktiver Phenylalaninäthylester erhalten. Beim Umsatz des Salicylaldehydkupfers mit dem l-Ester findet also Racemisierung statt. Diese erfolgt auch dann, wenn man Salicylaldehyd selbst mit dem aktiven Ester koudensiert. Die erhaltene Schiffsche Base besitzt in ihrer alkoholischen Lösung zunächst einen recht hohen Drehungswert, der aber im Verlaufe einiger Tage — bei gewöhnlicher Temperatur — fast auf den Nullpunkt sinkt.

Diese Racemisierungserscheinungen sind darauf zurückzuführen, daß die Schiffschen Basen der α-Aminosäureester im freien Zustand und als Kupferkomplexe leicht im Sinne des folgenden Schemas einer Wasserstoffwanderung unterliegen:

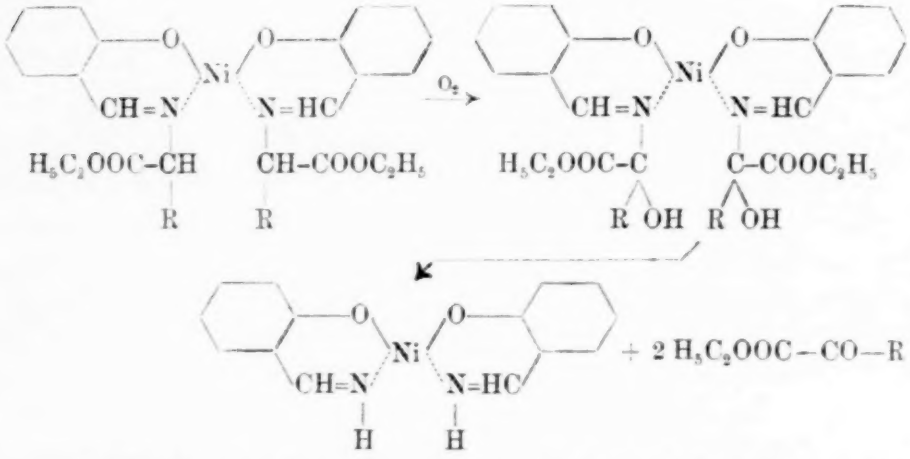


Unsere Versuche, die beiden letzterwähnten Ester in krystallisierte Nickelkomplexsalze überzuführen, scheiterten. Zwar erhielten wir beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen ihrer Hydrochloride mit Salicylaldehydnickel und Natriumacetat tiefgrüne Flüssigkeiten, in denen die gesuchten Komplexsalze enthalten waren; es kamen aber aus ihnen beim Aufarbeiten nur ölige, grüne Produkte zur Abscheidung, die nicht zu reinigen waren. Als wir nun die grünen Reaktionslösungen längere Zeit an der Luft stehen ließen, schlug ihre Farbe von Tiefgrün nach Dunkelrot um, und es schieden sich rote Krystalle aus, die sich als Salicylaldehyd-iminnickel von der Formel

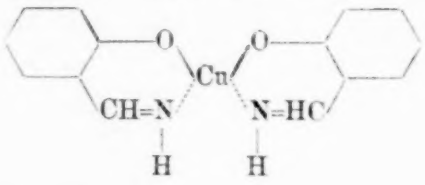


erwiesen. Es tritt also in den grünen Lösungen ein tiefgreifender Abbau der Komplexsalze ein.

Da die Bildung des roten Iminkomplexsalzes in geschlossenen Gefäßen ausbleibt, so haben wir es hier mit einem oxydativen Abbau der Aminosäureester-Reste durch den Luftsauerstoff zu tun, der vermutlich nach folgendem Schema verläuft:



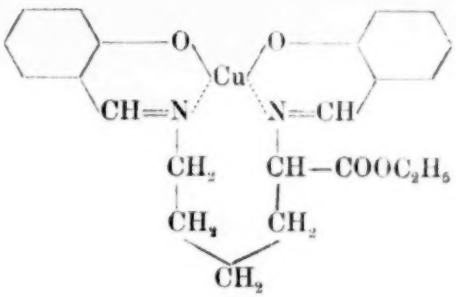
Beim Kupferkomplexsalz aus Salicylaldehydkupfer und Leucinäthylester, das wir nur in Lösung erhalten haben, ließ sich ebenfalls zeigen, daß der Luftsauerstoff den Komplex zerstört, wobei der schön krystallisierte, olivgrüne Iminkörper



entsteht.

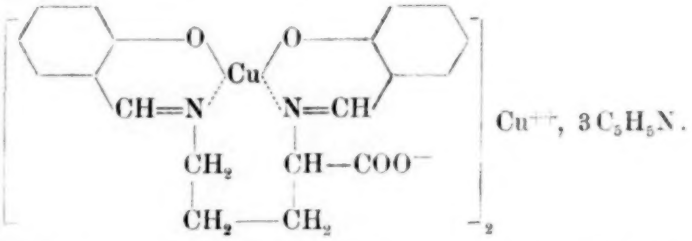
Auch die Diaminosäureester geben mit Salicylaldehydkupfer charakteristische innere Komplexsalze, die aber einem anderen Typus als die bisher besprochenen Verbindungen angehören.

So kommt dem Komplexsalz aus l-Lysinäthylester und Salicylaldehydkupfer die Konstitutionsformel:



zu, indem beide Aminreste des Esters mit den Aldehydgruppen des Kupfersalzes reagieren[1]). In dieser olivgrün gefärbten Verbindung haben wir einen Hauptvalenzring, der aus 16 Atomen zusammengesetzt ist, 11 C-Atomen, 2 O-Atomen, 2 N-Atomen und 1 Cu-Atom. In diesem hochatomaren Ring sind 3 Nebenvalenzringe eingebaut, 2 Nebenvalenzringe erster Art, die sechsgliedrig sind und 1 Nebenvalenzring zweiter Art, der aus 8 Atomen besteht. Die beiden Nebenvalenzringe erster Art sind mit dem Nebenvalenzring zweiter Art orthokondensiert.

Auch vom l-Ornithin leitet sich eine gut krystallisierte Komplexverbindung ab; sie entsteht bei der Einwirkung von l-Ornithinhydrochlorid auf Salicylaldehydkupfer bei Gegenwart von Natriumacetat. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem pyridinhaltigen Kupfersalz einer Kupferkomplexsäure der folgenden Formel zu tun:



Beim Erhitzen verliert das olivgrün gefärbte Salz 3 Moleküle Pyridin.

B. Umesterungen der Komplexverbindungen

Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich die Ester beim Behandeln mit Alkoholen besonders dann leicht umestern lassen, wenn H^+- bzw. OH^--Ionen oder Enzyme zugegen sind. Ein

[1]) Das Pyridiniumsalz der entsprechenden freien Säure ist ebenfalls dargestellt worden (vgl. den Versuchsteil).

klassisches Beispiel für die katalytische Wirkung eines Enzyms bei Umesterungen ist die Überführung der beiden Chlorophylle a und b in die entsprechenden Methylchlorophyllide durch die Wirkung der Chlorophyllase[1]).

Bei der präparativen Bearbeitung der oben beschriebenen inneren Komplexsalze stießen wir nun auf die Tatsache, daß sich diese Verbindungen zum Teil spielend leicht umestern lassen, ohne daß man Katalysatoren irgendwelcher Art hinzuzufügen braucht[2]). Das gilt insbesondere für die beiden inneren Komplexsalze V und VI, die sich vom Glykokoll*äthylester* ableiten.

Werden sie nur etwa 10 Minuten lang mit *Methylalkohol* zum Sieden erhitzt, so sind die Umesterungen bereits beendet. Beim Erkalten der Lösungen krystallisieren dann die entsprechenden Methylester in guter Ausbeute aus. Der Methylester der Kupferreihe bildet olivgrüne Krystalle vom Schmelzpunkt 213°, der Methylester der Nickelreihe feine, hellgrüne Nadeln vom Schmp. 236°[3]).

Werden die beiden Methylester mit *Äthylalkohol* gekocht, so gehen sie wieder leicht in die Äthylester zurück. Die Beziehungen zwischen den Methyl- und Äthylestern sind also reversibler Natur.

Ebenso leicht wie in die Methylester lassen sich die Ausgangsstoffe durch Erwärmen ihrer *propylalkoholischen* Lösungen auf 80° oder auf Siedetemperatur in die zugehörigen Propylester überführen, von denen das Kupfersalz in feinen, olivgrünen Nadeln vom Schmp. 182°, das Nickelsalz in feinen, hellgrünen Nadeln vom Schmp. 208° krystallisiert. Auch mit *Butylalkohol* und mit *Isoamylalkohol* erfolgen glatte Umesterungen. Die beiden Butylester wurden auch auf direktem Wege durch Umsatz von Salicylaldehydkupfer bzw. -nickel mit Glycinbutylester-hydrochlorid und Natriumacetat dargestellt. Die erhaltenen Produkte erwiesen sich nach Aussehen, Schmelz-

---

[1]) R. *Willstätter* u. A. *Stoll*, Liebigs Ann. Chem. **378**, 18 (1911).

[2]) Über leichte Umesterungen rein organischer Verbindungen vgl. vor allem F. *Adickes* u. V. *Krawczyk*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1389 (1941).

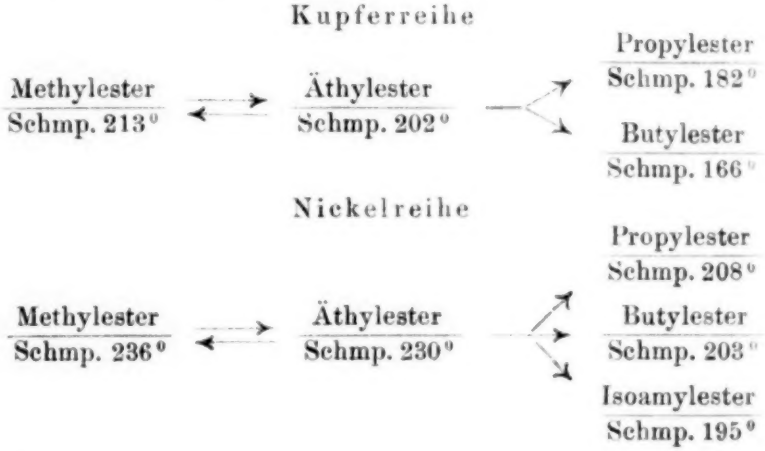
[3]) Beim Schmelzpunkt der in dieser Abhandlung beschriebenen Komplexsalze tritt stets Zersetzung ein.

punkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit den durch Umesterung erhaltenen Verbindungen.

Unsere Versuche, die Propyl- und Butylester durch Kochen mit Äthylalkohol wieder in die Äthylester zurückzuverwandeln, scheiterten.

Mit Benzylakohol ließ sich der Äthylester der Kupferreihe nicht umestern, trotzdem er 15 Minuten lang mit Benzylalkohol zum Sieden erhitzt wurde. In der Nickelreihe führte das Kochen mit Benzylalkohol zu einem partiellen Umsatz.

Insgesamt ergibt sich für die von uns studierten Umesterungen das folgende Bild:



In Ergänzung der bisher geschilderten Versuche wurde dann noch ein Umesterungsversuch in der Oxynaphthaldehydreihe durchgeführt, um zu sehen, ob die in der Salicylaldehydreihe erhaltenen Resultate allgemeinerer Natur sind. Der Versuch verlief im erwarteten Sinn.

Als wir die Komplexverbindung VII, welche in feinen, goldbraunen Nadeln krystallisiert, mit Butylalkohol kochten, trat wiederum fast quantitative Umesterung ein.

Versuchsteil

A. Komplexsalze [1])

1. Salicylal-glycinäthylester-kupfer

Man erhitzt je 1 g Salicylaldehydkupfer, Glycinäthylesterhydrochlorid und wasserfreies Natriumacetat einige Stunden

[1]) Dargestellt von W. Offermann.

lang in 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Aus der tiefgrünen Lösung scheidet sich dann ein krystallinischer Niederschlag aus, der mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wird. Derbe, olivgrüne Nadeln, die sich leicht in Chloroform (olivgrün) und Pyridin (tiefgrün) lösen, aber fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser sind. Schmp. 200° u. Zers. Zur Analyse Trocknen i. V. über Chlorcalcium.

0,1027 g, 7,734 mg Subst.: 0,0171 g, 1.285 mg CuO. — 13,501 mg Subst.: 0,695 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{22}H_{24}O_6N_2Cu$	Ber. Cu 13,36		N 5,89
	Gef. „ 13,30, 13,27		„ 5,95

2. Salicylal-glycin-l-menthylester-kupfer

a) Glycin-l-menthylester-hydrochlorid. Unsere Versuche, diese Verbindung nach den Angaben des DRP 261228 durch Verestern des Glycins mit Menthol zu erhalten, verliefen ergebnislos. Doch führte der Umsatz von Chloressigsäure-l-menthylester mit Ammoniak zum Ziel. Dieser Ester entsteht leicht nach A. Einhorn und St. Jahn[1]) durch Einwirkung von 1-Menthol auf Chloracetylchlorid in Chloroformlösung. Feine, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 38°.

0,1343 g lufttr. Subst.: 0,0822 g AgCl.

$C_{12}H_{21}O_2Cl$	Ber. Cl 15,14	Gef.	Cl 15,24

Zur Darstellung des Glycinmenthylester-hydrochlorids leitet man in eine Lösung von 20 g Chloressigsäure-menthylester in 300—400 g reinem, wasserfreiem Dioxan etwa 40 Stunden lang einen langsamen Strom von trocknem Ammoniak ein. Dann destilliert man das Dioxan i. V. ab, kocht den Rückstand mit etwas verd. Salzsäure auf (schwach saure Reaktion) und bringt den Krystallbrei durch Zusatz von Wasser in Lösung. Man äthert zur Entfernung von freiem Menthol mehrmals aus und engt die wäßrige Schicht auf dem Wasserbad ein. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz des Glycin-1-menthylesters in feinen, seidenglänzenden, verfilzten Nädelchen aus, die zur Reinigung aus Wasser unter Zusatz von etwas verd. Salzsäure umkrystallisiert werden. Ausbeute sehr gering. Die

[1]) Arch. Pharm. **240**, 644 (1902).

Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; beim Erwärmen der Lösungen tritt teilweise Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist sehr unscharf. Eine aus Wasser umkrystallisierte lufttrockene Probe, die H_2O-haltig war, begann bei etwa 40° zu sintern und schmolz bei etwa 175° zu einer glasartigen, durchsichtigen Masse.

4,279 mg Subst. (getr. i. Hochv.): 8,885 mg CO_2, 3,680 mg H_2O. — 3,972 mg Subst. (getr. i. V.): 0,202 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{12}H_{24}O_2NCl$	Ber.	C 57,68	H 9,69	N 5,61
	Gef.	„ 56,63	„ 9,62	„ 5,87

Rotationsdispersion des Hydrochlorids des Esters in wäßriger Lösung

Die Drehungswerte beziehen sich auf eine Probe, die etwa 1 Mol H_2O enthielt.

$c = 1{,}004$, $L = 1$ dcm, $t = 23°$

mμ	689	627	589	558	533	512	493	476
α	−0,50	−0,58	−0,65	−0,77	−0,84	−0,92	−1,00	−1,10
[M]	−134	−155	−174	−206	−224	−246	−267	−294

Die Rotationsdispersion ist also in unserem Meßbereich normal.

b) Kupferkomplexsalz. Man erhitzt 0,4 g Glycin-l-menthylester-hydrochlorid, 0,2 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,4 g wasserfreies Natriumacetat und 20 ccm Alkohol einige Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Komplexsalzes. Ausbeute gut. Aus Petroläther umkrystallisiert: Feine, hellolivgrüne Nädelchen, die sich mit tiefgrüner Farbe in Pyridin, mit hell-olivgrüner Farbe in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Dioxan lösen; wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt bei 188—190° u. Zers. Analysiert wurde die lufttrockene Substanz[1]).

7,600 mg Subst.: 0,896 mg CuO. — 6,076 mg Subst.: 0,225 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{38}H_{52}O_6N_2Cu$	Ber.	Cu 9,13	N 4,03	Gef. Cu 9,40	N 4,31

Erwärmt man das Komplexsalz mit Alkali, so tritt starker Mentholgeruch auf; erhitzt man das Salz mit einer wäßrigen Mineralsäure, so entwickelt sich starker Geruch nach Salicylaldehyd.

[1]) Die etwas zu hohen Analysenwerte werden wohl dadurch bedingt, daß bei der Darstellung der Verbindung eine wenn auch geringe Umesterung durch den Äthylalkohol erfolgt.

c) Rotationsdispersion des Komplexsalzes in Chloroformlösung. Das Kupfersalz zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums ausgesprochenen Cottoneffekt. Die gemessenen Drehwerte sind alle negativ. Dem starken Abfall der Drehwerte beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen folgt ein ebenso starker Anstieg, nachdem bei $\lambda = 589$ mμ mit $[M] = 3338^0$ das Minimum der Kurve erreicht ist. Der Cottoneffekt tritt nur in frischer $CHCl_3$-Lösung auf.

$c = 0{,}05\,\%$, $L = 1$ dcm, $t = 18^0$

mμ	689	653	627	607	589	558	533	512	502
α	−0,08	−0,13	−0,17	−0,225	−0,24	−0,225	−0,18	−0,16	−0,13
[M]	−1123	−1808	−2365	−3030	−3338	−3030	−2504	−2226	−1808

Die dem Komplexsalz entsprechende Schiffsche Base, die nicht in krystallisierter Form isoliert werden konnte, gibt in alkoholischer Lösung innerhalb unseres Meßbereiches von 689 bis 476 mμ einen normalen Gang der Rotationsdispersion.

3. Salicylal-glycinäthylester-nickel

Man läßt je 1 g Salicylaldehydnickel, Glycinäthylesterhydrochlorid und wasserfreies Natriumacetat in 50 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur einige Stunden lang aufeinander einwirken; nach dem Erkalten scheiden sich grüne Krystalle aus, die aus Benzol umkrystallisiert werden. Lange, hellgrüne Nadeln, die i. V. neben Chlorcalcium getrocknet werden. Schmelzpunkt u. Zers. 230°. Gut löslich in Pyridin und Chloroform, schwer löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Die Lösung in Pyridin ist zunächst grün gefärbt, doch schlägt die Farbe in wenigen Minuten nach orange um. Die Analysen der Proben 1 und 2 rühren von verschiedenen Substanzproben her.

0,0833 g Subst.: 0,0133 g NiO. — 5,230 mg Subst.: 1,702 mg $NiSO_4$. — 6,982 mg Subst.: 0,373 ccm N (25°, 755 mm). — 8,290 mg Subst.: 0,428 ccm N (17,5°, 760 mm).

$C_{22}H_{24}O_6N_2Ni$	Ber.	Ni 12,46	N 5,95
	Gef.	„ 12,55, 12,34	„ 6,08, 6,07

4. Salicylal-glycin-l-menthylester-nickel

Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der des Kupfersalzes der Reihe. Aus Petroläther umkrystallisiert:

Feine, gelbstichig-grüne Nädelchen. Mit hellgelber Farbe löslich in Pyridin, mit hellgrüner Farbe löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Verbindung zeigt ausgesprochenen Cottoneffekt.

Analyse der lufttrocknen Substanz

7,999 mg Subst.: 1,895 mg $NiSO_4$. — 6,125 mg Subst.: 0,229 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{38}H_{52}O_6N_2Ni$ Ber. Ni 8,49 N 4,05 Gef. Ni 8,98 N 4,33

5. Salicylal-alaninäthylester-kupfer

Man erhitzt 1,2 g 1-Alaninäthylester-hydrochlorid, 1 g Salicylaldehydkupfer und 1,5 g wasserfreies Natriumacetat mit 50 ccm Alkohol zum Sieden. Sobald eine tiefgrüne Lösung entstanden ist, läßt man erkalten und gießt vorsichtig in Wasser. Es scheiden sich grüne Flocken ab, die durch 2-maliges Umfällen aus Acetonlösung mit Petroläther gereinigt werden. Grünes Pulver, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. Die Verbindung zeigt in 0,1%-iger Lösung keine meßbare Drehung.

0,1137 g lufttr. Subst.: 0,0178 g CuO. — 10,346 mg lufttr. Subst.: 0,493 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{24}H_{28}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 12,62 N 5,56 Gef. Cu 12,51 N 5,56

6. Salicylal-phenylalaninäthylester-kupfer

Man erhitzt ein Gemisch von 2,5 g 1-Phenylalaninäthylester-hydrochlorid, 1,5 g Salicylaldehydkupfer und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden, wobei die Lösung eine tief-grüne Farbe annimmt. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Komplexsalz in derben, dunkelgrünen Krystallen aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin und Aceton; gut löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Zur Analyse Trocknen i. V. über Chlorcalcium.

0,1141 g Subst.: 0,0140 g CuO. — 10,316 mg Subst.: 0,394 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{36}H_{36}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 9,70 N 4,27 Gef. Cu 9,80 N 4,33

Daß Komplexsalz zeigt in Lösung keine meßbare Drehung. Daher erhält man bei der Hydrolyse des Salzes inaktiven Phenylalaninester.

Zur Hydrolyse schlämmt man 2,5 g Komplexsalz in 20 ccm Alkohol auf, leitet trocknes Ammoniak ein, engt i. V. stark ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, äthert die wäßrige Lösung zur Entfernung des Salicylaldehyds mehrfach aus, befreit sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Kupfer und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Das farblose Krystallisat ist das salzsaure Salz des inaktiven Phenylalaninäthylesters und zeigt dementsprechend keine Drehung.

Zum Nachweis der allmählichen Racemisierung der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und l-Phenylalaninäthylester erwärmt man eine Lösung von 0,17 g l-Phenylalaninäthylesterhydrochlorid, 0,1 g Salicylaldehyd und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbad. Sobald die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat — ein Zeichen, daß sich die Schiffsche Base gebildet hat — filtriert man, füllt das Filtrat mit Alkohol auf 20 ccm auf und bestimmt in gewissen Zeitabständen die Drehwerte.

1 dem Rohr, $t = 22°$, gelbes Na-Licht

Zeitangabe	nach 15 Min.	nach 15 Std.	nach 40 Std.	nach 65 Std.	nach 90 Std.	nach 115 Std.	nach 160 Std.
Drehwerte	−2,46°	−1,76°	−1,00°	−0,60°	−0,35°	−0,20°	−0,07°

7. Kupfersalz des Salicylal-ornithin-kupfers

Man erhitzt je 0,5 g Salicylaldehyd, Kupferacetat und wasserfreies Natriumacetat $^1/_2$ Stunde lang mit 0,6 g l-Ornithin-dihydrochlorid in Alkohol unter Rückfluß auf dem Wasserbad, filtriert nach dem Erkalten die tiefgrüne Lösung und versetzt das Filtrat mit Äther. Es scheidet sich dann ein grüner Niederschlag aus, der in wenig Pyridin gelöst wird; die Lösung wird filtriert und vorsichtig mit Wasser versetzt. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich dann olivgrüne Krystalle aus, die aus wäßrigem Pyridin umkrystallisiert werden.

Das olivgrüne Komplexsalz ist mit tiefgrüner Farbe leicht löslich in Alkohol, Pyridin, Aceton, und Chloroform, fast un-

löslich in Äther, Ligroin und Wasser. Die Analyse der lufttrocknen Substanz stimmt am besten auf die Formel

$$C_{38}H_{34}O_8N_4Cu_3,3C_5H_5N;$$

über die Konstitutionsformel des Salzes vgl. S. 317.

Lufttrockene Substanz. (Die Doppelanalysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellung)

5,129, 4,882 mg Subst.: 10,595, 10,015 mg CO_2, 2,200, 2,070 mg H_2O. — 4,776, 4,125 mg Subst.: 0,359 ccm N (24,5°, 760 mm), 0,308 ccm N (18°, 764 mm). — 11,744, 8,760 mg Subst.: 2,547, 1,820 mg CuO. — 11,156 mg Subst.: verloren bei 110° i. V. 2,400 mg Pyridin.

	$C_{38}H_{34}O_8N_4Cu_3,3C_5H_5N$			
Ber.	C 57,71	H 4,48	N 8,90	Cu 17,30
Gef.	„ 56,34, 58,58	„ 4,82, 4,74	„ 8,71, 8,74	„ 17,32, 16,60

Ber. Py 21,52 Gef. Py 21,51

Pyridinfreie Substanz

3,170 mg Subst.: 6,030 mg CO_2, 1,240 mg H_2O. — 4,791 mg Subst.: 0,270 ccm N (22°, 758 mm). — 7,458 mg Subst.: 2,007 mg CuO.

$C_{38}H_{34}O_8N_4Cu_3$	Ber.	C 52,70	H 3,97	N 6,48	Cu 22,05
	Gef.	„ 51,88	„ 4,38	„ 6,58	„ 21,50

Eine 0,025%-ige Lösung des Salzes in Alkohol ist noch so intensiv gefärbt, daß optische Messungen unmöglich sind.

8. Pyridiniumsalz des Salicylal-lysin-kupfers

Man erhitzt je 1 g l-Lysin-dihydrochlorid, Salicylaldehydkupfer und wasserfreies Natriumacetat unter Zusatz von Alkohol $^1/_2$ Stunde lang am Rückfluß auf dem Wasserbad, filtriert und versetzt das tiefgrüne Filtrat mit Äther. Es scheidet sich so ein Gemisch von Natriumacetat und Komplexsalz aus, welches mit Pyridin durchgeschüttelt wird. Dann filtriert man und versetzt das Filtrat mit Wasser. Aus der wäßrigen Pyridinlösung krystallisiert nach und nach eine leuchtend smaragdgrüne Verbindung aus, die durch Umkrystallisieren aus Pyridin + Äther gereinigt wird. Lange, hellgrüne Nadeln; mit smaragdgrüner Farbe gut löslich in Pyridin, Benzol, Chloroform und Alkohol; mit hellgrüner Farbe löslich in 5%-iger wäßriger Kalilauge. Es liegt hier ein Dipyridiniumsalz der Formel $C_{20}H_{20}O_4N_2Cu$, $2C_5H_5N$ vor, welches bei 100° i. V. 1 Molekül Pyridin verliert. Bei höherer Temperatur (135°) tritt weitgehende Zersetzung ein.

Dipyridiniumsalz (getr. neben konz. H_2SO_4)

0,1487 g Subst.: 0,0203 g CuO. — 8,616 mg Subst: 0,740 ccm N (23°, 759 mm). — 0,1586 g Subst. verl. bei 100° i. V. 0,0220 g Pyridin.

$C_{20}H_{20}O_4N_2Cu, 2C_5H_5N$	Ber.	Cu 11,08	N 9,77	1 Py 13,77
	Gef.	„ 10,91	„ 9,89	1 „ 13,87

Monopyridiniumsalz

0,0745 g Subst.: 0,0121 g CuO. — 7,650 mg Subst.: 0,580 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{20}H_{20}O_4N_2Cu, 1C_5H_5N$	Ber.	Cu 12,85	N 8,50
	Gef.	„ 12,98	„ 8,70

Das Komplexsalz läßt sich auch so erhalten, daß man 1,3 g l-Lysin-dihydrochlorid, 1,2 g Salicylaldehyd, 1 g Kupferacetat und 1 g wasserfreies Natriumacetat in 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbad miteinander umsetzt: Versuchsdauer $^1/_2$ Stunde. Aus Pyridin + Äther werden wiederum lange, hellgrüne Nadeln erhalten, die zur Analyse neben P_2O_5 getrocknet werden.

7,756 mg Subst.: 1,162 mg CuO. — 4,687 mg Subst.: 0,415 ccm N (26°, 741 mm).

$C_{20}H_{20}O_4N_2Cu, 2C_5H_5N$	Ber.	Cu 11,08	N 9,77
	Gef.	„ 10,94	„ 9,86

9. Salicylal-lysinäthylester-kupfer

Man erhitzt je 2,5 g l-Lysinäthylester-dihydrochlorid, Salicylaldehydkupfer und wasserfreies Natriumacetat so lange in Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, bis eine dunkelgrüne Lösung entstanden ist, und versetzt diese nach dem Erkalten mit Wasser. Es scheidet sich ein olivgrüner Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und 2-mal aus Benzol mit Petroläther umgefällt wird. Olivgrünes Pulver, das sich gut in Pyridin, Benzol, Chloroform und Aceton löst, aber schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser ist. Zur Analyse Trocknen über Chlorcalcium i. V.

0,1532 g Subst.: 0,0272 g CuO. — 5,862 mg Subst.: 0,325 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{22}H_{24}O_4N_4Cu$	Ber.	Cu 14,53	N 6,32	Gef.	Cu 14,19	N 6,37

10. Salicylaldehydkupfer und l-Leucinäthylester

Das durch Umkrystallisieren aus Essigester + Ligroin bei 0° gereinigte l-Leucinäthylester-hydrochlorid bildete farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 134°. Ausbeute sehr gut.

0,4 g Salicylaldehydkupfer, 0,6 g l-Leucinäthylester-hydrochlorid und 0,6 g wasserfreies Natriumacetat wurden nach Zusatz von Alkohol einige Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde abgekühlt und filtriert. Aus dem tiefgrünen Filtrat ließ sich das in ihm enthaltene normale Komplexsalz nicht in reinem Zustand isolieren. Als nun die grüne Lösung einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stand, schieden sich grüne Krystalle aus, die aus Nitrobenzol umkrystillisiert wurden. Glänzende, olivgrüne Tafeln, in denen das bereits bekannte Salicylaldehyd-imin-kupfer vorlag. Es war also ein oxydativer Abbau der ursprünglichen Komplexverbindung erfolgt.

Lufttrockene Substanz

4,092 mg Subst.: 1,060 mg CuO. — 3,734 mg Subst.: 0,308 ccm N (27°, 761 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 20,94 N 9,32 Gef. Cu 20,70 N 9,38

11. Salicylaldehydnickel und l-Leucinäthylester

Erwärmt man 0,3 g Salicylaldehydnickel, 0,4 g Leucinäthylester-hydrochlorid (farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 134°) und 0,4 g wasserfreies Natriumacetat nach Zusatz von Alkohol einige Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad, läßt erkalten und filtriert, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, die das normale Komplexsalz der Reihe enthält, das sich aber nicht in krystallisierter Form isolieren ließ.

Läßt man nun die grüne Lösung einige Tage an der Luft stehen, so schlägt die Farbe nach dunkelrot um und es scheiden sich rote Krystalle aus, die sich aus Xylol umkrystallisieren lassen. Rotgoldene, glänzende, hexagonale Blättchen, die identisch mit Salicylaldehyd-imin-nickel sind. In geschlossenen Gefäßen, also bei Luftabschluß, findet die Bildung des roten Iminkörpers nicht statt[1].

[1] Es wurde auch dafür gesorgt, daß kein Ammoniak in die Reaktionsflüssigkeit gelangen konnte.

6,711 mg Subst.: 3,475 mg $NiSO_4$. — 9,098 mg Subst.: 0,740 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2Ni$ Ber. Ni 19,65 N 9,38 Gef. Ni 19,64 N 9,36

12. Salicylaldehydnickel und l-Phenylalanin-äthylester

Alle Versuche, ein normales Kondensationsprodukt von Salicylaldehydnickel und l-Phenylalaninester zu isolieren, verliefen negativ, sowohl bei der Verwendung des Hydrochlorids des Esters bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat, wie auch beim Arbeiten mit dem freien Ester. Zwar wurden beim Erwärmen der Reaktionsteilnehmer in alkoholischer Lösung tiefgrüne Flüssigkeiten erhalten, in denen das gesuchte Komplexsalz enthalten sein mußte, das Salz schied sich aber nicht in krystallisierter Form aus. Als nun die grünen Lösungen an freier Luft aufbewahrt wurden bzw. durch sie Luft hindurchgeleitet wurde, färbten sie sich schnell rot und es kam zur Ausscheidung roter Krystalle, die sich aus Xylol umkrystallisieren ließen. Goldglänzende Blättchen, identisch mit Salicylaldehyd-imin-nickel.

8,774 mg Subst.: 0,725 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2Ni$ Ber. N 9,38 Gef. N 9,40

13. 2-Oxy-1-naphthal-glycinäthylester-kupfer

Man erwärmt 0,8 g Oxynaphthaldehyd-kupfer, 0,6 g Glycinäthylester-hydrochlorid, wasserfreies Natriumacetat (im Überschuß) und 50 ccm Äthylalkohol einige Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert wird. Feine, goldbraune Nadeln. Mit hellbrauner Farbe löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Pyridin; wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. Die Verbindung hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Beginn der Zersetzung bei etwa 186°. Zur Analyse Trocknen bei 80° i. V.

5,260 mg Subst.: 12,080 mg CO_2, 2,350 mg H_2O. — 5,427 mg Subst.: 0,233 ccm N (20°, 758 mm). — 6,603 mg Subst.: 0,912 mg CuO.

$C_{20}H_{28}O_6N_2Cu$	Ber.	C 62,54	H 4,92	N 4,87	Cu 11,04
	Gef.	„ 62,64	„ 5,00	„ 4,99	„ 11,04

B. Umesterungen [1])

I. Salicylaldehydreihe

1. Darstellung der Methylester

Kupferverbindung. Man erhitzt eine Lösung von 0,1 g Salicylal-glycinäthylester-kupfer in 30 ccm Methylalkohol 10 Min. lang zum Sieden und läßt die grüne Lösung erkalten. Es scheiden sich feine, olivgrüne Nadeln aus, die eine hellere Nuance als die Krystalle des Äthylesters haben. Zur Analyse Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol. Ausbeute 72 mg. Schmelzpunkt u. Zers. 213°. Mit tiefgrüner Farbe leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Benzol; unlöslich in Äther und Wasser. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

20,651 mg Subst.: 3,647 mg CuO. — 5,032 mg Subst.: 9,855 mg CO_2, 1,970 mg H_2O. — 6,967 mg Subst.: 0,392 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{20}H_{20}O_6N_2Cu$	Ber. Cu 14,20	C 53,62	H 4,50	N 6,26
	Gef. „ 14,11	„ 53,41	„ 4,38	„ 6,47

Nickelverbindung. Man nimmt zur Umwandlung des Äthylesters in den Methylester der Reihe auf 1 g der Verbindung 50 ccm Methylalkohol und verfährt im übrigen wie bei der entsprechenden Kupferverbindung. Feine, hellgrüne Nadeln, die bei 236° u. Zers. schmelzen. Ausbeute 75 mg. Mit grüner Farbe leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan, weniger löslich in Methylalkohol. Zur Analyse Trocknen bei 100° i. V.

14,541 mg Subst.: 5,106 mg $NiSO_4$. — 4,539 mg Subst.: 8,935 mg CO_2, 1,760 mg H_2O. — 9,119 mg Subst.: 0,498 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{20}H_{20}O_6N_2Ni$	Ber. Ni 13,27	C 54,21	H 4,52	N 6,32
	Gef. „ 13,32	„ 53,70	„ 4,30	„ 6,34

2. Darstellung der Äthylester

Kupferverbindung. Man erhitzt eine Lösung von 10 mg Methylester in 30 ccm Äthylalkohol $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden. Beim Erkalten Ausscheidung feiner, grüner Nadeln, die nach Aussehen, Farbnuance, Schmelzpunkt (202°) und Mischschmelzpunkt identisch mit den Krystallen des auf direktem Wege

[1]) Im wesentlichen durchgeführt von H. Werner.

dargestellten Äthylesters sind. Starke Depression mit dem bei 213° schmelzenden Methylester.

Nickelverbindung, $^1/_2$-stündiges Kochen der Lösung von 10 mg Methylester mit 30 ccm Äthylalkohol. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle (Schmp. 230°) sind in jeder Beziehung identisch mit denen des auf direktem Wege dargestellten Äthylesters. Zur Analyse Trocknen bei 100° i. V.

3,633 mg Subst.: 7,410 mg CO_2, 1,610 mg H_2O.

$C_{22}H_{24}O_6N_2Ni$ Ber. C 56,08 H 5,10 Gef. C 55,63 H 4,96

3. Darstellung der Propylester

Kupferverbindung. Eine Lösung von 0,1 g Äthylester in 20 ccm Propylalkohol wird 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt oder die gleiche Zeit auf 80° erwärmt. Feine, dünne, gelbgrüne Nadeln. Ausbeute 82 mg. Schmp. u. Zers. 182°. Mit tiefgrüner Farbe leicht löslich in Benzol und Pyridin. Zur Analyse Umkrystallisieren aus Propylalkohol und Trocknen i. V. bei 100°.

15,991 mg Subst.: 2,511 mg CuO. — 7,282 mg Subst.: 0,352 ccm N (19°, 771 mm).

$C_{24}H_{28}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 12,64 N 5,56 Gef. Cu 12,54 N 5,73

Es gelang nicht, den Propylester durch Kochen mit Äthylalkohol wieder rückwärts in den Äthylester überzuführen.

Nickelverbindung[1]). Man erhitzt eine Lösung von 0,1 g Äthylester in 30 ccm Propylalkohol 10 Minuten lang zum Sieden oder etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 80°. Feine, hellgrüne Nadeln. Ausbeute 84 mg. Schmp. 208° u. Zers. Leicht löslich mit grüner Farbe in Benzol und Nitrobenzol. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

4,692 mg Subst.: 0,696 mg NiO. — 4,186 mg Subst.: 8,865 mg CO_2, 2,210 mg H_2O. — 5,427 mg Subst.: 0,275 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{24}H_{28}O_6N_2Ni$	Ber. Ni 11,76	C 57,73	H 5,62	N 5,62
	Gef. „ 11,65	„ 57,76	„ 5,89	„ 5,89

Es gelang nicht, den Propylester durch Kochen mit Äthylalkohol wieder rückwärts in den Äthylester überzuführen.

[1]) Umesterung ausgeführt von W. Offermann.

4. Darstellung der Butylester

Kupferverbindung. a) Darstellung durch Umesterung. Man erhitzt 0,1 g Äthylester in 30 ccm n-Butanol 10 Minuten lang zum Sieden oder $^1/_2$ Stunde lang auf 80° und läßt die grüne Lösung erkalten. Feine, hellgrüne Nadeln. Schmp. 166° u. Zers., Ausbeute 84 mg. Mit tiefgrüner Farbe leicht löslich in Benzol und Nitrobenzol. Durch Kochen mit Äthylalkohol läßt sich der Butylester nicht wieder rückwärts in den Äthylester überführen. Zur Analyse Trocknen i. V bei 100°.

14,842 mg Subst.: 2,208 mg CuO. — 7,427 mg Subst.: 0,345 ccm N (21°, 771 mm).

$C_{26}H_{32}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 11,95 N 5,27 Gef. Cu 11,88 N 5,47

b) Direkte Darstellung. Man erhitzt ein Gemisch von je 1 g Glykokollbutylester-hydrochlorid[1]), Salicylaldehydkupfer und wasserfreiem Natriumacetat mit 20 ccm Butylalkohol zum Sieden. Beim Erkalten der filtrierten grünen Lösung krystallisieren in einer Ausbeute von 0,9 g feine, grüne Nadeln aus, die nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem durch Umesterung gewonnenen Butylester sind.

Nickelverbindung. a) Darstellung durch Umesterung. Die Umesterung geschieht wie beim entsprechenden Kupfersalz. Feine, hellgrüne Nadeln, die bei 203° u. Zers. schmelzen. Mit grüner Farbe leicht löslich in Chloroform und Pyridin. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

15,261 mg Subst.: 4,446 mg $NiSO_4$. — 5,240 mg Subst.: 11,325 mg CO_2, 2,820 mg H_2O. — 5,440 mg Subst.: 0,262 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{26}H_{32}O_6N_2Ni$	Ber.	Ni 11,10	C 59,21	H 6,12	N 5,32
	Gef.	„ 11,05	„ 58,95	„ 6,02	„ 5,48

Eine Rückverwandlung des Butylesters in den Äthylester durch Kochen mit Äthylalkohol gelang nicht.

b) Direkte Darstellung. Man erhitzt eine Lösung von je 1 g Salicylaldehydnickel, Glycinbutylester-hydrochlorid und wasserfreiem Natriumacetat in 20 ccm Butylalkohol etwa 20 Minuten lang zum Sieden. Feine, hellgrüne Nadeln, die

[1]) Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 176, 102 (1928).

in jeder Beziehung identisch mit den Krystallen der durch Umesterung erhaltenen Verbindung sind.

5. Darstellung des Isoamylesters der Nickelreihe[1])

Die Umesterung des Salicylal-glycinäthylester-nickels mit Isoamylalkohol wird unter den gleichen Bedingungen wie die Umesterung mit Propyl- oder Butylalkohol durchgeführt. Feine, goldgrün-glänzende Nädelchen, die bei 194—195° u. Zers. schmelzen. Analysiert wurde die lufttrockene Substanz.

13,730 mg Subst.: 3,742 mg $NiSO_4$. — 5,607 mg Subst.: 12,415 mg CO_2, 3,210 mg H_2O. — 3,106 mg Subst.: 0,142 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{28}H_{26}O_6N_2Ni$	Ber.	Ni 10,57	C 60,54	H 6,54	N 5,05
	Gef.	„ 10,34	„ 60,39	„ 6,38	„ 5,26

6. Versuche zur Darstellung der Benzylester

Versuch in der Kupferreihe. Eine Lösung von 0,1 g Äthylester in 10 ccm Benzylalkohol wurde 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Aus der tiefgrünen Lösung schieden sich nach mehreren Tagen sattgrüne Nadeln aus, die mit tiefgrüner Farbe leicht löslich in Pyridin waren. Ausbeute 57 mg. Nach der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lag trotz des etwas zu tiefen Schmp. (186°) im wesentlichen unveränderter Äthylester vor.

5,251 mg Subst.: 10,815 mg CO_2, 2,500 mg H_2O. — 3,028 mg Subst.: 0,165 ccm N (26°, 750 mm).

$C_{22}H_{24}O_6N_2Cu$	Ber.	C 55,51	H 5,05	N 5,89
	Gef.	„ 56,17	„ 5,33	„ 6,14

Versuch in der Nickelreihe. Wird eine Lösung von 0,1 g Äthylester in 10 ccm Benzylalkohol etwa 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt, so färbt sich die anfangs grüne Lösung allmählich braun. Nach längerem Stehen krystallisieren aus der braunen Lösung feine, gelbgrüne Nadeln aus, die aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Mit grüner Farbe leicht löslich in Benzol und Pyridin, mit gelbgrüner Farbe löslich in Aceton und Dioxan: Schmp. 224° u. Zers. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

5,003 mg Subst.: 11,515 mg CO_2, 2,140 mg H_2O.

$C_{22}H_{28}O_6N_2Ni$	Ber.	C 64,57	H 4,74	Gef. C 62,77	H 4,78

Für den unveränderten Äthylester beträgt der C-Gehalt 56,08%; der H-Gehalt 5,10%; es ist also weitgehende Umesterung zu dem Benzylester eingetreten.

[1]) Umesterung ausgeführt von W. Offermann.

II. Oxynaphthaldehydreihe

Darstellunng des Butylesters aus 2-Oxy-1-naphthalglycinäthylester-kupfer

Zur Umesterung erhitzt man 1 g der Komplexverbindung in 50 ccm n-Butylalkohol $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich feine, gelbbraune Nadeln ab, die sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren lassen. Sie schmelzen unter vorhergehendem Erweichen bei etwa 177°. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

4,222 mg Subst.: 10,060 mg CO_2, 2,120 mg H_2O.

$C_{34}H_{36}O_6N_2Cu$ Ber. C 64,60 H 5,74 Gef. C 64,97 H 5,62

Berichtigung

zur Arbeit von G. V. Schulz:

Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, XI [1]).

Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Acetylcellulosen von Lachs und Grossmann.

Die Veröffentlichung ist nicht die 272. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen, sondern die 273. Mitteilung. Die 272. Mitteilung ist eine Arbeit von H. Staudinger und E. Roos, Mell. Textilber. **22**, 369 (1941), „Über das Bleichen von Cellulosefasern".

[1]) J. prakt. Chem. [2] **159**, 130 (1941).

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Der Carboxylgehalt von Faser- und Holzcellulosen [1]

Von **E. Husemann** und **O. H. Weber**

(Eingegangen am 19. Dezember 1941)

I. Problemstellung

Das allgemeine Bauprinzip der Cellulosemoleküle als Ketten von β-glucosidisch verknüpften Glucoseresten ist durch zahlreiche Untersuchungen gesichert [2]. Außerdem ist bewiesen worden, daß in nativen Cellulosen bis zu 3000 Glucosen durch Hauptvalenzen zu einem Makromolekül verknüpft sind [3]. Noch nicht geklärt ist dagegen die Frage, ob alle natürlichen Cellulosen identisch sind oder ob sie je nach der Herkunft gewisse Unterschiede aufweisen [4].

Hinsichtlich des Polymerisationsgrades wurden bereits von Staudinger und Mitarbeitern [5] Unterschiede aufgefunden. Es ergab sich aus Viscositätsmessungen, daß die Cellulosen aus Baumwolle und Ramie Polymerisationsgrade von etwa 3000

[1] 287. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Zugleich 75. Mitt. über Cellulose. 286. Mitt.: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) im Druck; 74. Mitt. über Cellulose, H. Staudinger, H. Stock u. K. F. Daemisch, Melliand Textilber. **22**, 620 (1941).

[2] Vgl. z. B. W. N. Haworth u. E. L. Hirst, J. chem. Soc. (London) **119**, 193 (1921); R. Willstätter u. L. Zechmeister, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 722 (1929); K. Freudenberg u. Mitarb., ebendort **63**, 1510 (1930); **65**, 484 (1932).

[3] Vgl. z. B. H. Staudinger, Papierfabrikant **36**, 373, 381 (1938).

[4] Über Unterschiede zwischen Baumwoll- und Holzcellulosen vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Naturwiss. **29**, 531 (1941).

[5] H. Staudinger u. K. Feuerstein, Lieb. Ann. Chem. **526**, 72 (1936); H. Staudinger, E. Dreher u. I. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2502 (1937).

besitzen, während Holzcellulosen Moleküle von etwa der halben Länge enthalten.

Unter einem anderen Gesichtspunkt haben E. Schmidt und Mitarb.[1]) dieses Problem bearbeitet. Sie prüften die Cellulosen auf Fremdgruppen und es gelang ihnen, zu zeigen, daß Buchenholzcellulose in geringen Mengen Carboxyl- und Methoxylgruppen enthält. Da erst auf 96 Glucosereste eine Carboxylgruppe entfällt, ist es verständlich, daß dieser Carboxylgehalt bei Elementaranalysen verborgen blieb, weil auch die genaueste Analyse einen Unterschied im Sauerstoffgehalt in der Größenordnung von 1 : 1000 nicht festzustellen vermag. Für die Ermittlung des Carboxylgehaltes wurde deshalb ein neuer Weg eingeschlagen, nämlich die Anwendung von Leitfähigkeitstitrationen. Bei diesen sorgfältigen Untersuchungen erwies sich die aus der „Skelettsubstanz" des Rotbuchenholzes isolierte Cellulose als eine schwache Säure, in der auf 96 Glucosen eine Carboxylgruppe entfällt. Da den alkoholischen Hydroxylgruppen keine Säurenatur zukommt, muß eine Carbonsäure vorliegen.

E. Schmidt und Mitarb.[2]) glaubten dann in weiteren Forschungen den Nachweis führen zu können, daß der mit Chlordioxyd und Natronlauge gereinigten Baumwollcellulose und dem Tunicin der gleiche Carboxylgehalt eigen ist, wie der Buchencellulose und glaubten damit festgestellt zu haben, daß allgemein in Cellulosen pflanzlicher und tierischer Herkunft der Carboxylgehalt 0,28 % beträgt (berechnet als CO_2), entsprechend einer COOH-Gruppe auf 96 Glucosereste. Von der Annahme ausgehend, daß jedes Cellulosemolekül eine Carboxylgruppe enthält, berechneten die Autoren für alle Cellulosen Polymerisationsgrade von 96[3]).

Diesem Nachweis der Carboxylgehalte fehlt jedoch, wie der eine von uns bereits gezeigt hat[4]), die Beweiskraft, soweit die quantitativen Verhältnisse in Betracht kommen, und zwar

[1]) E. Schmidt u. Mitarb., Cellulosechemie **12**, 201 (1931).

[2]) E. Schmidt u. Mitarb., Cellulosechemie **13**, 130 (1932).

[3]) Der Wert von genau 96 statt entsprechend der Fehlergrenze rund 100 wird angegeben unter der Annahme, daß er ein Vielfaches des bei Xylan genau bestimmbaren Wertes von 16 ist.

[4]) O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **158**, 56 (1941).

wegen der Unzulässigkeit der Anwendung von Leitfähigkeitstitrationen auf Stoffe, die sowohl als Säuren wie als Salze unlöslich sind. Aus dem gleichen Grund kann auch, wie wir uns überzeugen konnten, die potentiometrische Titration keine brauchbaren Ergebnisse liefern.

Um die Frage zu klären, ob und in welchem Ausmaß die Cellulosen verschiedener Herkunft sich in ihrem Gehalt an Carboxylgruppen unterscheiden, stellten wir Cellulosen aus Baumwolle, Ramie, Kapok und verschiedenen Holzarten her und bestimmten deren Carboxylgehalt mittels der „Reversibel-Methylenblau-Methode“ [1]).

II. Die Herstellung und Reinigung der Cellulosen

Baumwolle, Ramie und Kapok wurden nach der Extraktion mit Aceton und Benzol 3 Tage, die Holzmehle 14 Tage mit 0,5%-iger Chlordioxydlösung unter Zusatz von Pyridin nach dem Einstufenverfahren von E. Schmidt [2]) behandelt. Es folgte 15-stündiges Schütteln mit 8%-iger Natronlauge unter Luftabschluß, Waschen mit verd. Essigsäure, Wasser und Methanol. Die Trocknung erfolgte im Hochvakuum bei 35°. Da sich zeigte, daß die so hergestellte Baumwolle noch Pektine enthielt, wurden ebenfalls Bestimmungen durchgeführt nach Kochen mit 1%-iger Sodalösung bzw. 2 n-Natronlauge unter Stickstoff.

Um sicher zu gehen, daß sich keine Carboxylgruppen der Bestimmung entziehen infolge von Lactonbildung, wurden in der Regel die gemahlenen und von gröberen Anteilen durch Sieben befreiten Cellulosen 10 Minuten lang mit 1%-iger Sodalösung gekocht. Ein Vergleich der Werte vor und nach der Kochung zeigt indessen, daß bei Holzcellulosen meistens nur in kleinem Ausmaß Lactonbildung vorliegt, da die Abweichungen in den Carboxylbestimmungen die Fehlergrenze nur wenig überschreiten.

III. Bestimmung des Carboxylgehaltes

Zur Bestimmung des Carboxylgehaltes verwendeten wir die „Reversibel-Methylenblau-Methode“, die den Gegenstand

[1]) O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] 158, 33 (1941).

[2]) E. Schmidt, Y. C. Tang u. W. Jandebeur, Cellulosechemie 12, 201 (1931).

einer früheren Arbeit des einen von uns bildete[1]). Mit Rücksicht auf die hier überwiegende Arbeitsweise mit gepulverten Stoffen haben wir die dort beschriebene Arbeitsweise etwas abgeändert. Das Prinzip der Methode sei hier kurz im Zusammenhang mit der neuen Arbeitsweise dargestellt.

Die Methode gründet sich auf die Basenaustauschereigenschaft der Cellulose. Durch die als freie Säure oder Natriumsalz vorliegende Cellulose wird eine stark verd. Methylenblaulösung im Überschuß langsam hindurchfiltriert, wobei die Cellulose ihre Kationen gegen das Methylenblaukation austauscht[2]). Wenn die ablaufende Farbstofflösung sich in ihrem Gehalt nicht mehr von der zulaufenden unterscheidet, ist die Aufnahme des Farbstoffs beendet. Der Stoff wird trockengesaugt und etwas gewaschen; nun wird mit 0,01 n-Salzsäure das Methylenblau wieder von der Cellulose abgelöst, bis die Säure farblos abläuft. Die erhaltene Lösung wird auf ein passendes Volumen durch 0,01 n-Salzsäure verdünnt und der Methylenblaugehalt der Lösung an Hand einer Eichkurve colorimetrisch bestimmt. Die aus dem Volumen errechnete Methylenblaumenge in mg, multipliziert mit 0,14, ergibt die COOH-Menge; diese wird bezogen auf 1 g Substanz. Die Glucosezahl (Anzahl der Glucosereste auf 1 COOH) ist dann $277{,}5 : c$ (c = mg COOH im g).

Ausführung der Bestimmung: Für eine Bestimmung werden etwa 0,1 g Substanz angewandt. Zur Aufnahme des Pulvers dient ein Jenaer Glasfilter (*G* 2) von etwa 2 ccm Fassungsvermögen, auf welches mittels eines Schlauchstückes dicht anliegend ein etwa 50 cm langes Glasrohr gleichen Durchmessers aufgesetzt ist; in dieses wird durch einen Trichter die Aufschwemmung der Substanz in Wasser oder Sodalösung eingefüllt. Nach dem Auswaschen des sich auf dem Filter sammelnden Stoffes wird die Methylenblaulösung (etwa 10 ccm

[1]) O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] 158, 33 (1941).

[2]) Bei dieser Gelegenheit sei grundsätzlich zur Anwendung der Reversibel-Methylenblau-Methode bemerkt, daß Cellulose, die keine COOH- bzw. COONa-Gruppen enthält, durch Methylenblau und ähnliche Farbstoffe nicht anfärbbar ist; u. a. ergibt sich dies daraus, daß Cellulose mit veresterten COOH-Gruppen kein Methylenblau aufnimmt. Eine physikalische Adsorption an die Faser findet nicht statt, sondern basische Farbstoffe werden nur unter Salzbildung aufgenommen.

einer Stammlösung von 400 mg im Liter, verdünnt auf 100 ccm, anteilweise eingefüllt und durchlaufen gelassen. Die Durchlaufgeschwindigkeit kann leicht durch entsprechende Beschickungshöhe der Flüssigkeit auf 1—2 Tropfen pro Sekunde eingestellt werden. Nach Beendigung des Ablaufes wird das Filter abgenommen, der Flüssigkeitsrest abgesaugt, der Filterinhalt mit 1—2 ccm Wasser gewaschen und mit Wasser in ein Becherglas gespült. Das Glasrohr samt Trichter und leerem Filter werden mit ca. 50 ccm 0,01 n-Salzsäure gewaschen und mit Wasser gespült. Nun wird die angefärbte Substanz wieder durch Trichter und Rohr auf das Filter übergeführt und anteilweise mit 0,01 n-Salzsäure versetzt. Nach höchstens etwa 100 ccm läuft die Säure farblos ab. Man füllt im Meßkolben mit der gleichen Säure zum geeigneten Volumen auf und bestimmt das Methylenblau colorimetrisch. Zum endgültigen Waschen der Cellulose werden noch 50 ccm Methanol verwendet, die noch ganz geringe irreversibel gebundene Mengen Methylenblau freisetzen, die unberücksichtigt bleiben können. Die Substanz wird auf dem Filter im Hochvakuum getrocknet und zurückgewogen.

IV. Ergebnisse

Die auf diesem Weg bestimmten Carboxylgehalte verschiedener Faser- und Holzcellulosen sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Unter Glucosezahl versteht man die Anzahl der Glucosereste, auf die eine Carboxylgruppe entfällt.

Aus der ersten Spalte der Tab. 1 geht hervor, daß die Cellulosen aus Ramie und aus Baumwolle, die mit 2 n-Natronlauge oder 1 %-iger Sodalösung gekocht wurden, etwa 7–10-fach höhere Glucosezahlen aufweisen als die Holzcellulosen, und ferner, daß die Glucosezahlen der letztgenannten Substanzen in dem engen Bereich zwischen 90 und 130 liegen. Bisher läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Unterschiede der Glucosezahlen der verschiedenen Holzcellulosen reell sind, da die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Holzpolyosen nicht völlig ausgeschlossen werden kann. So würde z. B. 1 % Xylan (Xylosezahl = 16) in einer carboxylfreien Cellulose eine Glucosezahl von 1300 hervorrufen, und bei einer Glucosezahl der Cellulose von 100 den Wert auf 93 herabsetzen.

Tabelle 1

Carboxylgehalte von Faser- und Holzcellulosen

Cellulose aus	Glucosezahl	DP [1]	Carboxylgruppen pro Makromolekül
Baumwolle	828—2000 [2]	1500—2700	1—2
Ramie	1395	1400 [3]	1
Fichte	90	1100	12
Kiefer	90	1000	11
Buche	104	1000	10
Birke	108	1100	10
Schwarzpappel	130	1200	9
Canadische Pappel	115	1100	10
Silberpappel	99	1100	11
Aspe	129	1100	9
Ahorn	116	960	8
Weißerle	98	1050	11
Schirmbaum	103	1200	12
Kapok	123	1140	9
Weizenstroh	85	920	11
Arundo donax (Rinde)	98	900	9
Arundo donax (Mark)	78	850	11

Daß die hohen Carboxylgehalte der Holzcellulosen nicht etwa gänzlich auf einer Beimengung von Holzpolyosen beruhen, wie man vielleicht annehmen könnte, wurde folgendermaßen bewiesen. Eine stark xylanhaltige Buchencellulose mit einer Glucosezahl von 37 wurde durch Auflösen in Schweizers Reagens und Ausfällen in Seignettesalzlösung umgefällt [4] und dann erneut mit Methylenblau behandelt. Es zeigte sich, daß durch die Umfällung die Glucosezahl auf 88 gestiegen war, da ein großer Teil des carboxylreichen Xylans nicht mit ausgefällt wurde. Behandelt man jedoch reine Holzcellulosen in der gleichen Weise, so ändern sich ihre Glucosezahlen nicht

[1] Viscosimetrisch bestimmter Durchschnittspolymerisationsgrad; berechnet nach $Z_\eta = K_m . P$; $K_m = 5{,}0 . 10^{-4}$ für Cellulosen in Schweizers Reagens.

[2] Native Baumwolle enthält Pektine in geringer Menge fest gebunden. Da beim Kochen mit Natronlauge die Carboxylgruppen zu einem kleinen Teil abgespalten werden — die Glucosezahl von Pappelcellulose steigt bei dieser Behandlung von 130 auf 180 —, läßt sich kein genauer Wert angeben.

[3] Die Ramie ist etwas abgebaut; native Ramie hat einen DP von 3000.

[4] Über das Umfällen von Cellulosen vgl. H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1225 (1935).

oder nur ganz unerheblich, und bleiben auch bei 2-maliger Umfällung konstant. Die Glucosezahlen der umgefällten Cellulosen können also als endgültig angenommen werden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Holzcellulosen werden dadurch noch verringert. Die Werte liegen zwischen 103 und 130. Die niedrigeren Werte der Tab. 1 sind durch schwer zu entfernende Reste von Holzpolyosen bedingt. Zu der gleichen Gruppe gehören die Cellulosen aus verholzten Pflanzenfasern, Kapok, Stroh und Arundo donax, dem italienischen Schilfrohr.

Anders verhält sich jedoch die mit Chlordioxyd und kalter Natronlauge gereinigte Baumwolle. Bei dieser Substanz steigt die Glucosezahl durch Umfällung sowie durch Kochen mit 1%-iger Sodalösung von 149 auf 500 bzw. 828 an, ein deutliches Zeichen dafür, daß sie noch carboxylreiche Substanzen, vermutlich Pektine, in kleiner Menge enthielt, die sich durch die angegebenen Reinigungsoperationen nicht entfernen ließen[1]. Bei nativen Fasercellulosen kann also die Bestimmung der Carboxylgruppen zur Prüfung auf Reinheit benutzt werden. Ebenfalls läßt sich durch diese Methode feststellen, ob die Holzcellulosen rein sind oder ob sie noch Xylane oder Mannane enthalten. Die Sicherheit der quantitativen Cellulosebestimmungen wird dadurch beträchtlich erhöht[2].

Tabelle 2

Carboxylgehalt von Cellulosen vor und nach der Umfällung aus Schweizers Reagens

Cellulose aus	Glucosezahl vor dem Umfällen	Glucosezahl nach 1-malig. Umfällen	Glucosezahl nach 2-malig. Umfällen
Baumwolle	149	501	530
Fichte	90	116	118
Kiefer	90	109	—
Buche	89	104	104
Schwarzpappel	130	130	—
Silberpappel	99	115	—
Schirmbaum	103	103	—
Kapok	123	143	—
Stroh	85	106	—
Arundo donax (Mark)	79	150	—

[1]) Eine Beimengung von 1% Pektin ruft beispielsweise eine Glucosezahl von etwa 100 hervor.

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Holz als Roh- und Werkstoff, im Druck.

Um eindeutig auszuschließen, daß in den Holzcellulosen im Gegensatz zu den Fasercellulosen eine zu Fehlschlüssen führende allgemeine Adsorption des Methylenblaus stattfindet, wurden wie früher[1]) bereits am Beispiel der Pappelcellulose durchgeführt, die Carboxylgruppen einiger Holzcellulosen durch Behandeln mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan verestert[2]) und die Substanzen erneut mit Methylenblau behandelt. Wie aus der Tab. 3 hervorgeht, sind durch die Veresterung die Glucosezahlen stark angestiegen, ein Zeichen dafür, daß auch in den Holzcellulosen das Methylenblau nur an den sauren Gruppen gebunden wird.

Tabelle 3

Glucosezahlen von Holzcellulosen nach Veresterung mit Diazomethan

Cellulose aus	Glucosezahl	Cellulose aus	Glucosezahl
Buche . . .	2900	Pappel . . .	2330
Fichte . . .	2600	Schirmbaum	2230

Die Untersuchung hat also ergeben, daß zwischen Faser- und Holzcellulosen hinsichtlich des Carboxylgehaltes erhebliche Unterschiede bestehen. Während in den Holzcellulosen auf 103—130 Glucosereste eine Carboxylgruppe entfällt, besitzen die Fasercellulosen sehr hohe Glucosezahlen. Die hohen Carboxylgehalte von Baumwolle nach Reinigung mit Chlordioxyd und Natronlauge werden durch geringfügige Verunreinigungen (Pektine) hervorgerufen.

Ein Vergleich der Glucosezahlen mit den viscosimetrisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden ergibt, daß die Fasercellulosen annähernd Monocarbonsäuren sind (vgl. Tab. 1 letzte Spalte); man kann also annehmen, daß die Carboxylgruppen durch Oxydation des endständigen reduzierenden Glucoserestes entstanden sind. Die Holzcellulosen sind dagegen Polycarbonsäuren, in denen ein Makromolekül 9—12 Carboxylgruppen enthält ähnlich wie die Xylane, die bei einem Polymerisationsgrad von 150 eine Xylosezahl von 16 besitzen. Da bei

[1]) O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] 158, 51 (1941); vgl. Anm. 2, S. 4.

[2]) Eine vollständige Veresterung, die nur durch mehrmalige Behandlung mit Diazomethan zu erzielen ist, wurde nicht angestrebt; wie früher an einer Pappelcellulose gezeigt wurde, gelingt es jedenfalls, die Glucosezahl auf annähernd 20000 zu bringen.

makromolekularen Substanzen Fremdgruppen bereits in geringer Menge die Eigenschaften weitgehend beeinflussen können [1]), lassen sich durch diesen Befund möglicherweise einige Unterschied zwischen Faser- und Holzcellulosen erklären.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Funktion den Carboxylgruppen in den Pflanzenzellen zukommt. Ihre Beantwortung erscheint nicht schwer, wenn man ein einzelliges Baumwollhaar, das neben wenig Wachs und Pektin nur Cellulose enthält, mit einer verholzten Zellwand vergleicht, die aus etwa 40% Cellulose und je 20—30% Lignin und Holzpolyosen besteht. Im erstgenannten Fall ist die Cellulose leicht in Schweizers Reagens löslich, während sich aus Holzmehl durch dieses Lösungsmittel nur geringe Anteile extrahieren lassen [2]). Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die einzelnen Holzbestandteile durch chemische Bindungen miteinander verknüpft sind [3]) und es ist anzunehmen, daß die Bindung teilweise an den Carboxylgruppen erfolgt, insbesondere, da extrahiertes Buchenholzmehl nur einen Gehalt von 0,1% freien Säuregruppen aufweist. Diese Vermutung wird noch gestärkt durch die Feststellung, daß die in verholzten Zellen vorkommenden Xylane und Mannane ebenfalls carboxylhaltig sind — sie enthalten ebenso wie die Cellulosen 8—10 Carboxylgruppen pro Makromolekül —, während z. B. Stärke, die Mannane aus Orchideenknollen und Steinnüssen sowie das wasserlösliche Arabo-Galaktan aus Lärchenholz annähernd carboxylfrei sind [4]).

Durch die geschilderten Untersuchungen ist es gelungen, einen chemischen Unterschied zwischen den Faser- und Holzcellulosen aufzuzeigen. Es wird eine weitere Aufgabe sein, zu prüfen, inwieweit die Eigenschaften durch diesen Carboxylgehalt geändert werden, und ferner zu untersuchen, ob noch andere chemische Unterschiede bestehen.

---

[1]) So beruht z. B. die Wasserlöslichkeit des Salepmannans auf einem geringen Gehalt von Essigsäure, vgl. E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 241 (1940).

[2]) H. Staudinger, E. Dreher u. A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1099 (1936).

[3]) Vgl. in E. Hägglund, Holzchemie 1939, S. 208.

[4]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155**, 13 (1940).

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Zum Isomerieproblem der Disalicylide

2. Mitteilung[1]:

Nachprüfung der Angaben über Zusammensetzung und Molekulargewicht des β-Disalicylides

Von **Ludwig Anschütz** und **Alfred Mayer**

(Eingegangen am 27. November 1941)

Während das α-Disalicylid den wahren, dem Lactid entsprechenden Doppelester der Salicylsäure vorstellt, ist es zweifelhaft, ob dem β-Disalicylid die gleiche oder eine andere Struktur zukommt. Wie in der 1. Mitteilung gezeigt wurde, ist das β-Disalicylid jedenfalls nicht identisch mit dem Disalicylsäureanhydrid[2]). Andere formal mögliche Annahmen einer strukturellen Verschiedenheit der beiden Disalicylide haben wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Auch die von Fritz Höhn[3]) vorgeschlagene stereochemische Deutung der Disalicylid-Isomerie ist ungewöhnlich und durch keinerlei Analogiefälle zu belegen. Es erschien daher notwendig, die nicht eben umfangreichen Angaben von A. Einhorn und H. Pfeiffer[4]) über Zusammensetzung und Molekulargewicht des β-Disalicylides nachzuprüfen.

Bei dieser Nachprüfung hat sich ergeben, daß die von A. Einhorn und H. Pfeiffer aufgestellte Bruttoformel des

[1]) 1. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **159**, 264 (1941).

[2]) J. prakt. Chem. [2] **159**, 267 (1941); entgegen der Bezifferung im Text und im Versuchsteil ist das Formelbild des Disalicylsäure-anhydrids a. a. O. infolge eines Druckfehlers mit XI statt mit IX bezeichnet, was hiermit berichtigt wird.

[3]) J. prakt. Chem. [2] **159**, 266 (1941).

[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2952 (1901).

β-Disalicylides zu Recht besteht. Die beiden Disalicylide sind also — wie bisher angenommen — wirklich isomere Verbindungen, deren Verschiedenheit auf struktureller oder stereochemischer Grundlage geklärt werden muß.

Befunde

1. Elementaranalysen[1]):

4,395 mg, 4,886 mg, 0,1987 g, 0,2025 g, 0,2461 g Subst.: 11,260 mg, 12,515 mg, 0,5097 g, 0,5179 g, 0,6296 g CO_2. 1,350 mg, 1,490 mg, 0,0613 g, 0,0608 g, 0,0767 g H_2O.

$C_{14}H_8O_4$ (240.20)	Ber. C 70,0		H 3,4
	Gef. „ 69,9, 69,9		„ 3,4, 3,4
	„ 70,0, 69,8, 69,8		„ 3,5, 3,4, 3,5

2. Molekulargewichts-Bestimmungen:

0,0264, 0,0192 g Subst. in 0,3156, 0,2854 g Campher (Rast): 13,1°, 10,3° Schmelzp.-Erniedr. ($K = 40000$).

$C_{14}H_8O_4$ Ber. M 240 Gef. M 255, 261

0,5086, 0,2046, 0,2184, 0,4540, 0,2260, 0,4008 g Subst. in 16,65, 16,07, 17,37, 17,37, 16,42, 16,42 g Dioxan: 0,540°, 0,222°, 0,223°, 0,454°, 0,235°, 0,420° Gefrierp.-Erniedr. ($K = 4600$).

$C_{14}H_8O_4$ Ber. M 240 Gef. M 260, 264, 259, 265, 269, 267

0,2972, 0,6096, 0,2056, 0,3842, 0,2047, 0,3701 g Subst. in 15,97, 15,97, 14,25, 14,25, 17,19, 17,19 g Phenol: 0,520°, 1,020°, 0,415°, 0,752°, 0,338°, 0,625° Gefrierp.-Erniedr. ($K = 7300$).

$C_{14}H_8O_4$ Ber. M 240 Gef. M 261, 273, 254, 262, 257, 251

0,3088, 0,5184, 0,2084, 0,3914, 0,1686, 0,4883 g Subst. in 37,23, 37,23, 35,50, 35,50, 36,33, 36,33 g Chloroform (Swietoslawski): 0,140°, 0,234°, 0,095°, 0,180°, 0,074°, 0,212° Siedep.-Erhöhung ($K = 3880$).

$C_{14}H_8O_4$ Ber. M 240 Gef. M 230, 231, 240, 238, 244, 246

[1]) Die beiden Mikroanalysen vom Laboratorium Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany